



## DECKBLATT

	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
EU 139.2	9K	352142.30		MR	RB	0009	00

**Titel der Unterlage:** Bestimmung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens ausgewählter Radionuklide (U, Th, Ra u. a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachanlage Konrad (Untersuchungsprogramm II)

**Seite:**  
I.

**Stand:**  
31.12.85

**Textnummer:**

**Ersteller:**  
Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

**Stempelfeld:**

PSP-Element TP..9K/212854

zu Plan-Kapitel: 3.9.4

PL

PL

06.07.87

1

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung der PTB.

# Revisionsblatt



	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
EU 139.2	9K	352142.30		MR	RB	0009	00


**Titel der Unterlage:**  
 Bestimmung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens ausgewählter RADionuklide (U, TH, Ra u. a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachtanlage Konrad (Untersuchungsprogramm II)

Seite:  
 II.

Stand:  
 31.12.85

Rev.	Revisionsst. Datum	verant. Stelle	Gegenzeichn. Name	rev. Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
 Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
 Kategorie S = substantielle Änderung  
 Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden.



Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg

Bestimmung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens ausgewählter Radionuklide (U, Th, Ra u.a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachtanlage Konrad

Projekt: Endlager für radioaktive Abfälle  
Untersuchungsprogramm II  
Schachtanlage Konrad  
Salzgitter

Bamberg, 31. Dezember 1985

Der Bericht wurde im Auftrag der PHYSIKALISCH TECHNISCHE BUNDESANSTALT (PTB) erstellt. Die PTB behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung der PTB zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

## Zusammenfassung

Bestimmung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens ausgewählter Radionuklide (U, Th, Ra u.a.) an repräsentativen Gesteinen für den Standort Schachanlage Konrad

Batchversuche, Diffusionsmessungen, Konradendlager, Radionuklidmigration, Sorptionsparameter, Uranreihe.

Der Bericht faßt die Ergebnisse von Untersuchungen zusammen, die zur Klärung des Migrationsverhaltens ausgewählter Radionuklide an den für die Deckgebirgsschichten der Schachanlage Konrad repräsentativen Gesteinen und Grundwasserproben durchgeführt wurden. Zum einen kommt dabei der Einfluß verschiedener Parameter, wie Fremdionenkonzentration, pH-Wert, Volumen/Massen-Verhältnis, Komplexbildner oder Temperatur auf das mittels Batch-Technik bestimmte Sorptions- und Desorptionsverhalten der untersuchten Radionuklide zur Sprache. Zum anderen enthält der Bericht Sorptions- und Desorptionsdaten für U-233, Th-228, Ra-226, Ac-227, Pb-210, Ni-63, Mo-93 und Se-75, die den Konrad-Deckgebirgsschichten zugrundegelegt werden können. Außerdem wird über die Ergebnisse ergänzender Säulendurchlauf- und Diffusionsversuche berichtet.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Versuchsdurchführung	3
2.1. Bearbeitete Gesteins- und Wasserproben	
2.2. Probenvorbereitung	6
2.3. Eingesetzte Radionuklide und deren Messung	
2.3.1. Radionuklidübersicht	
2.3.2. Nuklidbestimmung	7
2.3.2.1. Strahlungsmessung	
2.3.2.2. Kalibrierungen	8
2.3.2.2.1. Kalibrierung über die $\alpha$ - bzw. $\beta$ -Strahlung	
2.3.2.2.2. Kalibrierung über die $\gamma$ -Strahlung	9
2.3.3. Analytik	10
2.3.3.1. Flüssigszintillations- messung	
2.3.3.2. $\gamma$ -spektroskopische Messung	11
2.3.4. Analytische Kenngrößen	12
2.3.4.1. Anmerkung zur LSC-Messung einzelner Radionuklide	
2.3.4.1.1. U-233, Th-228, Ra-226, Ac-227, Pb-210, Ni-63	
2.3.4.1.2. Se-75	
2.3.4.1.2.1. Flüssigszintillations- messung	
2.3.4.1.2.2. Gammaspektroskopische Messung	15
2.3.4.1.3. Mo-93	17
2.3.4.2. Nachweisgrenzen	19

	Seite
2.4. Versuchsdurchführung bei Batchversuchen	21
2.4.1. Versuchsauswertung	
2.4.1.1. Bestimmungsgleichungen	
2.4.1.2. Kontrollmessungen	23
2.4.2. Versuchsablauf	
2.4.3. Anmerkungen zu den Einzelschritten des Versuchsablaufs	24
2.4.3.1. Markierung der Wasserproben	
2.4.3.2. Schütteltechnik	25
2.4.3.3. Probenbehälter	
2.4.3.4. Schüttelversuchsbedingungen	26
2.4.3.5. Phasentrennung	
2.4.3.6. Kontrollmessungen	
2.5. Versuchsführung bei Säulendurchlaufmessungen	27
2.5.1. Auswertungsgrundlagen	
2.5.2. Versuchsablauf	29
2.5.2.1. Apparatur	
2.5.2.2. Einbringen der Gesteine	
2.5.2.3. Tracerzugabe	
2.5.2.4. Versuchsparameter	
2.5.2.5. Versuchsauswertung	30
2.6. Versuchsführung bei Diffusionsmessungen	31
2.6.1. Meßverfahren	
2.6.2. Auswertung	
2.7. Randbedingungen der Sorptions-/Desorptionsexperimente	33
2.7.1. Batchversuche	
2.7.2. Säulendurchlaufversuche	
2.7.3. Diffusionsversuche	34
3. Ergebnisse	35
3.1. Analytische Bestimmungen	

	Seite
3.1.1. Cs- und Sr-Bestimmung	35
3.1.2. Bestimmung von Uran, Thorium und Kalium	36
3.2. Messung der spezifischen Oberfläche (BET)	37
3.3. Batchversuche	38
3.3.1. Parameteruntersuchungen	
3.3.1.1. Einfluß der Phasentrennung bzw. des Filtrationsschritts	
3.3.1.1.1. U-233	39
3.3.1.1.2. Ra-226	
3.3.1.1.3. Th-228	40
3.3.1.1.4. Ac-227	41
3.3.1.1.5. Pb-210	42
3.3.1.1.6. Se-75, Ni-63 und Mo	43
3.3.1.1.7. Zusammenfassung	
3.3.1.2. Abhängigkeit der $R_S/R_D$ -Werte von der Schüttelzeit	44
3.3.1.3. Einfluß des Volumen-Massen- Verhältnisses	49
3.3.1.3.1. U-233	50
3.3.1.3.2. Ra-226	51
3.3.1.3.3. Th-228	
3.3.1.3.4. Ac-227	52
3.3.1.3.5. Pb-210	53
3.3.1.3.6. Molybdän	54
3.3.1.3.7. Zusammenfassung	55
3.3.1.4. Abhängigkeit der $R_S/R_D$ -Werte vom pH-Wert	
3.3.1.4.1. U-233	
3.3.1.4.2. Ra-226	56
3.3.1.4.3. Th-228	57
3.3.1.4.4. Ac-227	
3.3.1.4.5. Pb-210	58
3.3.1.4.6. Ni-63	59

	Seite
3.3.1.4.7. Zusammenfassung	59
3.3.1.5. Einfluß der Nuklidkonzentration	
3.3.1.5.1. Uran	
3.3.1.5.2. Thorium	60
3.3.1.5.3. Blei	61
3.3.1.5.4. Nickel	62
3.3.1.5.5. Zusammenfassung	63
3.3.1.6. Einfluß der NaCl-Konzentration	
3.3.1.6.1. Uran	
3.3.1.6.2. Radium	64
3.3.1.6.3. Thorium	65
3.3.1.6.4. Actinium	66
3.3.1.6.5. Blei	
3.3.1.6.6. Nickel	67
3.3.1.6.7. Zusammenfassung	68
3.3.1.7. Einfluß eines NaHCO <sub>3</sub> -Zusatzes	
3.3.1.7.1. Uran, Thorium, Blei und Nickel	
3.3.1.7.2. Radium und Actinium	70
3.3.1.8. Einfluß des Komplexbildners EDTA	71
3.3.1.8.1. Radium	
3.3.1.8.2. Uran	
3.3.1.8.3. Thorium	72
3.3.1.8.4. Actinium	73
3.3.1.8.5. Blei	
3.3.1.8.6. Nickel	74
3.3.1.8.7. Zusammenfassung	
3.3.1.9. Einfluß von Detergentien	
3.3.1.10. Temperatureinfluß	75
3.3.2. Löslichkeit	77
3.3.2.1. Vorbemerkung	
3.3.2.2. Daten	
3.3.2.2.1. Uran	
3.3.2.2.2. Thorium	
3.3.2.2.3. Blei	78
3.3.2.2.4. Actinium	80



	Seite
3.3.2.2.5. Nickel	81
3.3.2.2.6. Radium	
3.3.3. Prüfung der Möglichkeit einer Sorptionsbeschreibung mittels Langmuir-Isotherme	82
3.3.3.1. Grundlagen	
3.3.3.2. Auswertungsbeispiel	83
3.3.3.3. Anmerkungen	85
3.3.4. $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für das Konrad-Deckgebirge	88
3.3.4.1. Sorptions-Desorptionsdatenübersicht	
3.3.4.1.1. U-233	89
3.3.4.1.2. Th-228	90
3.3.4.1.3. Ra-226	91
3.3.4.1.4. Ac-227	92
3.3.4.1.5. Pb-210	93
3.3.4.1.6. Ni-63	94
3.3.4.1.7. Selen-75	95
3.3.4.1.8. Molybdän	97
3.3.4.2. Zusammenfassung	98
3.3.4.2.1. Uran	
3.3.4.2.2. Thorium	99
3.3.4.2.3. Radium	
3.3.4.2.4. Actinium	100
3.3.4.2.5. Blei	
3.3.4.2.6. Nickel	
3.3.4.2.7. Selen	101
3.3.4.2.8. Molybdän	
3.4. Säulendurchlaufversuche	102
3.5. Diffusionsversuche	107
3.5.1. Diffusionsverhalten von Radionuklid/Gestein/Wasser-Systemen	
3.5.1.1. Allgemeine Hinweise	
3.5.1.2. Migrationssysteme	108

	Seite
3.5.1.2.1. Systeme mit nicht-diffusivem Radionuklidurchbruch	108
3.5.1.2.2. Systeme mit verzögertem Durchbruch	
3.5.1.3. Auswertung	120
3.5.1.3.1. Auswertung nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren	
3.5.1.3.2. Auswertung nach einem geänderten Verfahren	121
3.5.1.3.2.1. Berechnungsverfahren	
3.5.1.3.2.2. Ergebnisse und Folgerungen	126
4. Chemische und geochemische Einordnung der an Konrad-Deckgebirgsschichten gemessenen Sorptions- und Desorptionsparameter	128
4.1. Fehlerbetrachtung	
4.1.1. Fehlerursachen	
4.1.2. Abschätzung der Fehler	
4.2. Vergleich der $R_S/R_D$ -Daten mit Literaturwerten	129
4.3. Geochemische Einordnung	130
5. Literaturverzeichnis	133
6. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis	137
6.1. Tabellen	
6.2. Abbildungen	145
7. Abkürzungsverzeichnis	149

## 1. Einleitung

Bei der Migration gelöster Radionuklide durch Gesteinsschichten muß mit dem Zusammenwirken verschiedener Effekte gerechnet werden. Eine entscheidende Rolle spielt dabei vor allem das Sorptions- und Desorptionsverhalten der als Ionen oder in kolloidaler Form vorhandenen Nuklide an den Gesteinsschichten bzw. Mineralbestandteilen, das u.a. von der Art des Sorptionsprozesses, vom chemischen Verhalten der Nuklide, von Fremdionen, von der Kontaktzeit, von der Temperatur und vom pH-Wert beeinflusst wird. Diffusionsprozesse in den mit Wasser gefüllten Zwischenräumen und Kapillaren und die Filterwirkung der Gesteinsschichten auf die als Kolloide oder Partikel in Konvektions- oder Grundwasserströmungen mitgeführten Radionuklide können zusätzlich auf den Transport einwirken.

Trotz der mit hydrothermalen Prozessen und Verwitterungsvorgängen verbundenen Elementmigration ist über die Beweglichkeit von Elementen in wässrigen Lösungen der Geosphäre noch verhältnismäßig wenig bekannt. Es liegen nur allgemeine Aussagen zu den das Migrationsverhalten der Elemente bestimmenden Faktoren, über Beweglichkeitsabstufungen und über den nicht zu vernachlässigenden Transport von Radium und Uran in geologischen Systemen vor [1-8]. Insbesondere fehlen Angaben über Sorptions- und Desorptionsgesetzmäßigkeiten der in wässrigen Lösungen transportierten Radionuklide und über Auswirkungen der vielfältigen chemischen, physikalisch-chemischen und geochemischen Parameter.

Zur Erfassung des Ausbreitungsverhaltens von Radionukliden sind somit systematische Laborversuche notwendig. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang, daß die Versuche den komplexen geologischen Systemen und den jeweiligen Bedingungen weitgehend angepaßt werden: Nur eine Simulation der natürlichen Migrationsverhältnisse schafft die Voraussetzungen für realistische Voraussagen und Berechnungen [9-12].

Zur Klärung des für die Deckgebirgsschichten der Schachtanlage Konrad charakteristischen Migrationsverhaltens von Uran, Radium usw. mußten deshalb entsprechende Versuche durchgeführt werden. Die Untersuchungen umfaßten dabei zum einen systematische Messungen mittels Batch-Technik über den Einfluß verschiedener Parameter, wie Fremdionenkonzentration, pH-Wert, Komplexbildner, Volumen/Massen-Verhältnis oder Temperatur, auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von U-233, Th-228, Ra-226, Ac-227, Pb-210, Ni-63, Mo-93 und Se-75. Zum anderen wurden für die genannten Radionuklide an den für den Standort der Schachtanlage Konrad repräsentativen Gesteinen und Wasserproben Sorptionsdaten bestimmt, die den Rechnungen zur Ausbreitung von Uran, Thorium, Radium, Actinium, Blei, Nickel, Molybdän und Selen im Deckgebirge des geplanten Endlagers zugrundegelegt werden können. Außerdem wurden zur Ergänzung der Sorptions- und Desorptionsdaten Säulendurchlauf- und Diffusionsversuche durchgeführt.

Der folgende Bericht faßt die Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammen.

## 2. Versuchsdurchführung

### 2.1. Bearbeitete Gesteins- und Wasserproben

In Tab. 2-1 sind die verschiedenen Festgesteinsproben zusammengestellt, die aus der Tiefbohrung Konrad 101 für die Untersuchungen zur Verfügung gestellt wurden. Neben Angaben über Entnahmetiefe, Stratigraphie und Sedimenttyp enthält die Tabelle auch Hinweise über vergleichbare Proben des Vorhabens Konrad I [13].

Tab. 2-1 Übersicht der zur Bearbeitung vorgelegten Gesteinsproben (nach SE 1.4/9K/2242.17-19/SF. 24.7.1985)

Bez.	Teufe [m]	Wasser	Stratigraphie Abt. Stufe		Sediment- typ	Vergleich Konrad I
S 1	108,8- 115,8	Söhlde	Ober- kreide	Mittel- Turon	Kalkstein	Lamarcki Pläner, Rotpläner
S 2	202- 205	MW S 2	Ober- kreide	Cenoman	Kalkstein	u/m Ceno- man, Rho- tomagen- sis Pläner
S 3	308,5- 310,9	Hils	Unter- kreide	Alb	Mergelton- stein	-
S 4	419,8- 423,6	Hils	Unter- kreide	Unter Alb	Tonstein	-
S 5	455,3- 459,1	Hils	Unter- kreide	Hils- sand- stein	Feinsand- stein	-
S 6	571,1- 573,7	Ort 300	Unter- kreide	Haute- rive	Mergelton- stein	-
S 8	892,5- 694,1	Ort 300	Dogger	o.Corn- brash	toniger Kalksand- stein	Cornbrash
S 7	902,7- 907,1	Ort 300	Dogger	u.Corn- brash	Kalksand- stein	Cornbrash

Bez.	Teufe [m]	Wasser	Stratigraphie Abt.	Stufe	Sediment- typ	Vergleich Konrad I
S 9	935,5- 938,2	Ort 300	Dogger	Ober- Bajocium	schluffiger Tonstein	-
S 10	1000m Sohle	Ort 300	Malm	Kimme- ridge		Kimme- ridge

Tab. 2-2 enthält analytische Daten über die zu den Gesteinsproben zugeordneten natürlichen Wasserproben sowie über das Modellwasser MW S 2. Bei den Wasserproben Söhlde und MW S 2 handelt es sich hiernach um schwach saline Proben und bei den Wasserproben vom Ort 300 und aus dem Hils-Horizont um stark mineralisierte Wässer.

Tab. 2-2 Analytische Angaben über die für die Untersuchungen eingesetzten Wasserproben

Gehalt	Wasserprobe			
	Söhlde	MW S 2	Hils	Ort 300
pH	6,5	7,2	5,4	5,9
$\sigma$ [µS/cm]	860	3280	163000	168000
Eh [mV]	+183	+145	+110	-
Li <sup>+</sup> [mg/l]	0,02	-	1,5	3,37
Na <sup>+</sup> [mg/l]	16,9	585	52300	61778,4
K <sup>+</sup> [mg/l]	4,5	8,9	150	285,6
Rb <sup>+</sup> [mg/l]	<0,025	-	<1,0	-
Cs <sup>+</sup> [mg/l]	-	-	-	-
Mg <sup>2+</sup> [mg/l]	12,0	21	1300	2280,3

Gehalt	Söhle	Wasser-Probe		Ort 300
		MW S 2	Hils	
Ca <sup>2+</sup> [mg/l]	142	130	4450	11349
Sr <sup>2+</sup> [mg/l]	4,3	-	460	486,8
Ba <sup>2+</sup> [mg/l]	-	-	-	0,8
Fe <sub>ges</sub> [mg/l]	0,03	3,7	18	73,9
Al <sup>3+</sup> [mg/l]	-	-	-	3,2
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg/l]	<0,01	-	<1,0	-
Mn <sup>2+</sup> [mg/l]	<0,01	0,3	1,0	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	9,0	3	-	-
F <sup>-</sup> [mg/l]	0,2	-	<1,0	-
Cl <sup>-</sup> [mg/l]	46,8	888	94500	117326,5
Br <sup>-</sup> [mg/l]	0,09	-	265	652,6
I <sup>-</sup> [mg/l]	0,05	-	8,5	63,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/l]	160	85	313	599,9
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [mg/l]	<0,01	-	<0,01	-
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> [mg/l]	0,8	-	42	53,4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	275	473	91	60,4
SiO <sub>2</sub> [mg/l]	30,0	-	-	5,5
CO <sub>2</sub> fr. [mg/l]	-	-	-	130,1
Analysendatum	12.3.85	5.3.85	12.3.85	5.2.85
Gesteinsproben	S 1	S 2	S3 - S5	S6 - S10

## 2.2. Probenvorbereitung

Die Lagerung der Gesteins- und Wasserproben erfolgte unter Stickstoff bei 15<sup>0</sup> C.

Vor den Versuchen wurden zusammengehörige Gesteins- und Wasserproben konditioniert. Zu den wesentlichen Arbeitsschritten, die bei der Konditionierung eingehalten wurden, zählen dabei:

1. Die Lagerung der Gesteine mit den zugehörigen Grundwasserproben bei etwa 10<sup>0</sup> C über einen Mindestzeitraum von 4 Wochen und anschließende Filtration durch ein 0,4 µm Ø Filter ( → konditioniertes Grundwasser).
2. Nach Zugabe des gelösten Nuklids und Überprüfung bzw. Einstellung des Ausgangs-pH-Werts Lagerung der konditionierten Grundwasserproben über mindestens 4 Wochen, um die Einstellung eines stabilen Gleichgewichts zwischen Wasserbestandteilen und Nuklid zu gewährleisten, und Filtration durch ein 0,4 µm Ø Filter ( → äquilibrierte Nuklidlösung).
3. Lagerung der Gesteine mit konditioniertem Wasser über einen Zeitraum von 14 Tagen und Abtrennung des Wassers ( → konditionierte Gesteine).
4. Durchführung der Sorptions- und Desorptionsexperimente mit äquilibrierten Nuklid-Grundwasserlösungen (Pkt. 2) und konditionierten Gesteinsproben (Pkt. 3).

## 2.3. Eingesetzte Radionuklide und deren Messung

### 2.3.1. Radionuklidübersicht

Die für Batch-Experimente, Säulendurchlaufversuche und Diffusionsmessungen eingesetzten Radionuklide sind in Tab. 2-3 angegeben. Für die Auswahl waren Halbwertszeit, Zerfallsart und Verfügbarkeit entscheidend.



Tab. 2-3 Zur Verteilungsmessung eingesetzte Radionuklide

Radionuklid		Zerfallsart	Chem. Form
U-233	$1,59 \cdot 10^5$ a	$\alpha$	$UO_2 Cl_2$
Ra-226	1622 a	$\alpha$	$RaCl_2$
Th-228	1,91 a	$\alpha$	$Th(NO_3)_4$
Ac-227	21,6 a	$\beta^-$ (40 keV)	$AcCl_3$
Pb-210	22 a	$\beta^-$ (20,6 keV) $\gamma$ (47 keV)	$Pb(NO_3)_2$
Ni-63	100 a	$\beta^-$ (70 keV)	$NiCl_2$
Se-75	120 d	$\epsilon, \beta^+$ $\gamma$ (265, 136, 280, 121 keV)	$Na_2SeO_3$ $Na_2SeO_4$
Mo-93	$3,5 \cdot 10^3$ a	$\epsilon, \beta^+$	$Na_2MoO_4$

### 2.3.2. Nuklidbestimmung

#### 2.3.2.1. Strahlungsmessung

Zur Messung der Alpha- bzw. Betastrahlung kamen die Flüssigszintillations-Spektrometer BF 5001 (Firma Berthold, Wildbad) und Tricarb (Firma Packard, Frankfurt) zum Einsatz. Beide Geräte ermöglichten eine Messung in ausgewählten Energiebereichen mit jeweils bis zu drei Paar eingestellten Diskriminatorschwellen.

Bei den zur Überprüfung der Sorptions- und Desorptionsdaten durchgeführten gammaspektrometrischen Messungen wurde ein 102 x 102 NaJ(Tl)-Bohrlochdetektor (Firma Quarz und Silice) mit angeschlossenem Vielkanalanalysatorsystem Elvira

(Firma Kugelfischer) eingesetzt. Die Energieauflösung des Systems betrug 7,5 % bezogen auf die 661 keV Linie des Cs-137.

Zur Absolutbestimmung der Aktivität der  $\gamma$ -emittierenden Radionuklide fand eine kalibrierte Ge(Li)-Spektrometeranlage (gekoppelt mit Analysatorsystem Elvira; Auflösung 2 keV bezogen auf die 661 keV Linie des Cs-137) Anwendung, dessen Wirkungsgrad  $\eta(E)$  mit mehreren Nukliden bekannter Aktivität bei Energien von 70 bis 1800 keV ermittelt worden war.

#### 2.3.2.2. Kalibrierungen

##### 2.3.2.2.1. Kalibrierung über die $\alpha$ - bzw. $\beta$ -Strahlung

Der Wirkungsgrad  $\eta(E)$  der Flüssigszintillationsmessung (LSC) hängt bei Batch-, Säulendurchlauf- und Diffusionsversuchen von der Menge der zur Messung gebrachten wässrigen Lösungen, von deren Salzgehalt, der Art des Szintillators und der Energie der  $\beta^-$ - bzw.  $\alpha$ -Strahlung ab. Die Konzentrationsbestimmung der einzelnen Radionuklide setzt deshalb eine die verschiedenen Versuchsbedingungen erfassende Kalibrierung mit Standardlösungen voraus.

Beim Vorhandensein von Radionuklidlösungen bekannter spezifischer Aktivität  $A_0$  (z.B. in [BQ/ $\mu$ l] oder [dpm/ $\mu$ l]) wurden hierzu Standards ( $n \approx 15$ ) aus 7 bis 20  $\mu$ l Stammlösung, 1 ml Grundwasser und 15 ml Szintillator hergestellt und im Flüssigszintillations-Spektrometer nach Einstellung der dem Nuklid angepaßten Schwellen vermessen. Mit der aus den Kalibriergeraden mittels Regressionsrechnung abgeleiteten Nachweisempfindlichkeit  $m$  bzw. mit dem aus Einzelwerten ermittelten Kalibrierfaktor  $K$  konnten dann analytische Parameter (Nachweisgrenze, Standardabweichung der Aktivitätsmessung, Wirkungsgrad) bestimmt und Konzentrationswerte berechnet werden (vgl. [13],[14]).

### 2.3.2.2.2. Kalibrierung über die $\gamma$ -Strahlung

Bei den nicht mit bekannter spezifischer Aktivität zu erhaltenden Radionukliden, deren  $\beta$ - bzw.  $\alpha$ -Zerfall von  $\gamma$ -Strahlung begleitet wird, wurde die Aktivität auf einem  $\gamma$ -Kalibrierstand über die  $\gamma$ -Strahlung bestimmt. Hierzu wurden dünne Präparate der zu messenden Nuklide auf einer dünnen Polyäthylenfolie durch vorsichtiges Eindampfen hergestellt, die Impulsraten der  $\gamma$ -Strahlung gemessen und die Aktivität A unter Berücksichtigung der  $\gamma$ -Übergangswahrscheinlichkeit  $w_\gamma$  und des der  $\gamma$ -Energie entsprechenden Wirkungsgrads  $\eta(E)$  mittels Gleichung 2-1 bzw. 2-2 berechnet

$$A = \frac{I_\gamma}{w_\gamma \cdot \eta(E_\gamma)} \quad (2-1)$$

$$A = \frac{I_\gamma}{0,37 \cdot 60 \cdot w_\gamma \cdot \eta(E)} \quad [\text{nCi}] \quad (2-2)$$

( $I_\gamma$  in [ipm]).

Die zusätzliche Emission von  $\gamma$ -Strahlung ließ sich bei den  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -strahlenden Nukliden auch zur Kontrolle des Batchversuchsverlaufs heranziehen. Hierzu wurden Aktivitätsstandards mit Gesteinsproben hergestellt, Kalibriergeraden im NaJ(Tl)-Bohrlochdetektor gemessen und Nachweisempfindlichkeiten  $m_\gamma$  bzw. Kalibrierfaktoren  $K_\gamma$  mit den Gleichungen 2-3 und 2-4 berechnet ( $M_S$  = Gesteinsmasse [g]).

$$m_\gamma = \frac{I_\gamma}{A_o \cdot V_A / M_S} \quad (2-3)$$

$$K_\gamma = \frac{A_o \cdot V_A / M_S}{I_\gamma} \quad (2-4)$$

( $A_0$  = Spezifische Aktivität [dpm/ $\mu$ l bzw. [nCi/ $\mu$ l].  $V_A$  = Volumen der Stammlösung [ $\mu$ l]).

Zur Umrechnung der gemessenen  $\gamma$ -Impulsraten (bzw.  $\gamma$ -Aktivitäten) eines Radionuklids in LSC-Impulsraten (bzw.  $\beta/\alpha$ -Aktivitäten) wurde der in Kalibrierungsversuchen bestimmte Umrechnungsfaktor  $\bar{F}$  genutzt, für den gilt

$$\bar{F} \hat{=} \frac{I_{LSC}}{I_{\gamma}} = \frac{m_{LSC} \cdot M_S}{m_{\gamma} \cdot V_G} \quad (2-5)$$

( $m_{LSC}$  = Nachweisempfindlichkeit bei LSC-Messung [ipm  $\cdot$  ml/dpm].  $V_G$  = Volumen der Grundwasserlösung).

Der Faktor  $\bar{F}$  ermöglicht die Ableitung der LSC-Impulsraten (bzw.  $\beta/\alpha$ -Aktivitäten) aus  $\gamma$ -Impulsraten (bzw.  $\gamma$ -Aktivitäten) und damit die Kontrolle von Verteilungsmessungen mittels Gleichung 2-6:

$$I_{LSC} = \bar{F} \cdot I_{\gamma} \quad (2-6)$$

Der am  $_{Th-228}$  gemessene Umrechnungsfaktor beträgt beispielsweise  $F = 8,38$ .

### 2.3.3. Analytik

#### 2.3.3.1. Flüssigszintillationsmessung

Bei den Batch-, Säulendurchlauf- und Diffusionsversuchen wurden von den Sorptions-, Desorptions- und Fraktionslösungen jeweils 4 Parallelproben zu je 1 ml mit jeweils 15 ml Szintillator gemischt, im LSC-Spektrometer gemessen und die Impulsraten unter Berücksichtigung des Leerwerts und gegebenenfalls auch der Halbwertszeit abgeleitet: Als Szintillatoren kamen bei wenig mineralisierten Grundwässern Optifluor und Monophase und bei stark mineralisierten Wässern Quickscent 401 zur Anwendung.

Die Bestimmung der Radionuklidmasse  $m_R$  erfolgte durch Einsetzen der nach

$$A = K_{LSC} \cdot I \quad [\text{dpm/ml}] \quad (2-7)$$

berechneten Aktivität A in Gleichung 2-8 bzw. 2-9:

$$m_R = \frac{A \cdot M}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot \lambda} \quad [\text{g/ml}] \quad (2-8)$$

$$\text{bzw. } m_R = 0,888 \cdot 10^{-13} \cdot M \cdot t_{1/2} \cdot A \quad [\text{g/ml}]. \quad (2-9)$$

( $t_{1/2}$  = Halbwertszeit [sec];  $\lambda$  = Zerfallskonstante [ $\text{sec}^{-1}$ ];  
M = Atomgewicht;  $K_{LSC}$  = Kalibrierfaktor der LSC-Messung  
[dpm/ipm · ml]; A in Gleichung 2-8 [Bq/ml] und in Gleichung  
2-9 [Ci/ml]).

#### 2.3.3.2. $\gamma$ -spektroskopische Messung

Zur Erfassung der nach Desorptions- und Säulendurchlaufversuchen an Gesteinsproben sorbierten Radionuklide wurden  $\gamma$ -Spektren der Gesteinsproben mit dem NaJ(Tl)-Bohrlochdetektor registriert und nach Korrektur des Untergrunds und der Zerfallszeit Impulsraten über Gleichung 2-10 mit Hilfe des Kalibrierfaktors  $K_\gamma$  in Aktivitäten umgerechnet:

$$A = K_\gamma \cdot I \quad [\text{dpm/g}] \quad (2-10)$$

Die Radionuklidmassen  $m_R$  [g] ergaben sich dann analog zu LSC-Messungen aus Gleichung 2-8 bzw. 2-9.

### 2.3.4. Analytische Kenngrößen

#### 2.3.4.1. Anmerkung zur LSC-Messung einzelner Radionuklide

##### 2.3.4.1.1. U-233, Th-228, Ra-226, Ac-227, Pb-210, Ni-63

Über die zur Bestimmung der analytischen Kenngrößen durchgeführten Grundsatzversuche wird für die Radionuklide Ra-226, Ac-227 und Pb-210 in [15], für U-233 und Ni-63 in [13] und für Th-228 in [14] berichtet. Im Vorhaben wurden in diese Untersuchungen die Radionuklide Se-75 und Mo-93 einbezogen.

##### 2.3.4.1.2. Se-75

###### 2.3.4.1.2.1. Flüssigszintillationsmessung

Abb. 1-2 zeigt das nach Zugabe von 1 ml <sup>75</sup>Se-haltigem Wasser (102 nCi) zu 15 ml Szintillator gemessene LSC-Spektrum. Da Se-75 in stabiles As-75 übergeht, können die Schwellwertbegrenzungen weit, d.h., von 0 bis 100 keV, gesetzt werden.

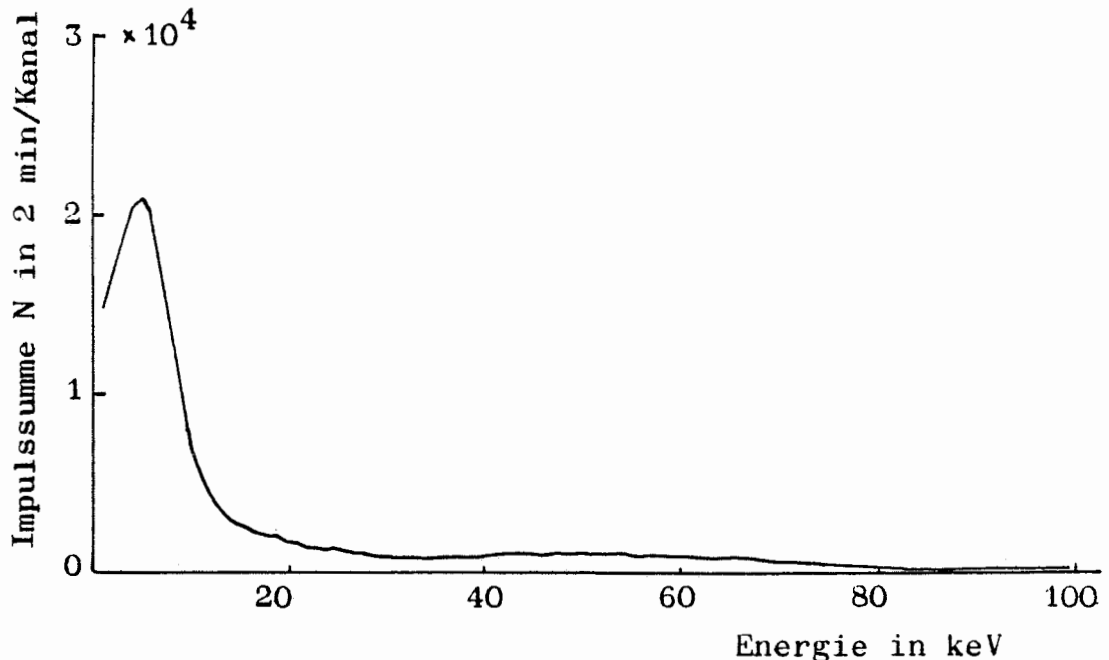


Abb. 2-1 LSC-Spektrum von Se-75 in schwach mineralisiertem Söhldewasser. Optifluor. Tricarb

Beispiele der mit jeweils 14 Proben zwischen 7 und 21  $\mu$ l Se-75 (35 bis 100 nCi) unter Berücksichtigung der Halbwertszeit abgeleiteten Kalibriergeraden sind in Abb. 2-2 und Abb. 2-3 für Selenit und Selenat wiedergegeben.

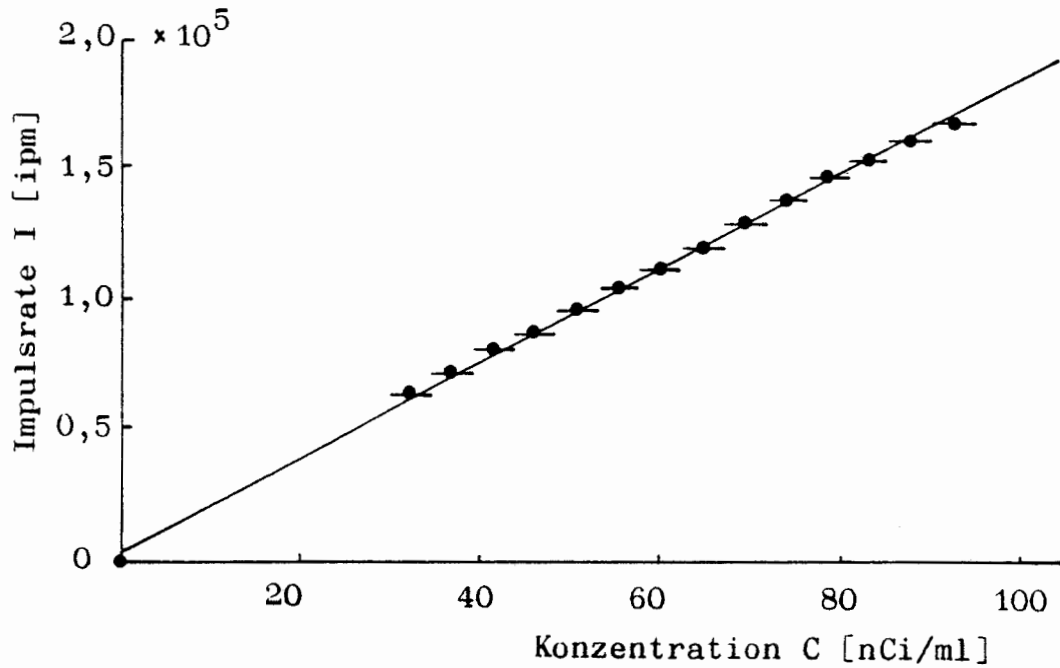


Abb. 2-2 Kalibriergerade der LSC-Messung von Se-75 als Selenit. Schwach mineralisiertes Wasser: Messung mit 15 ml Optifluor

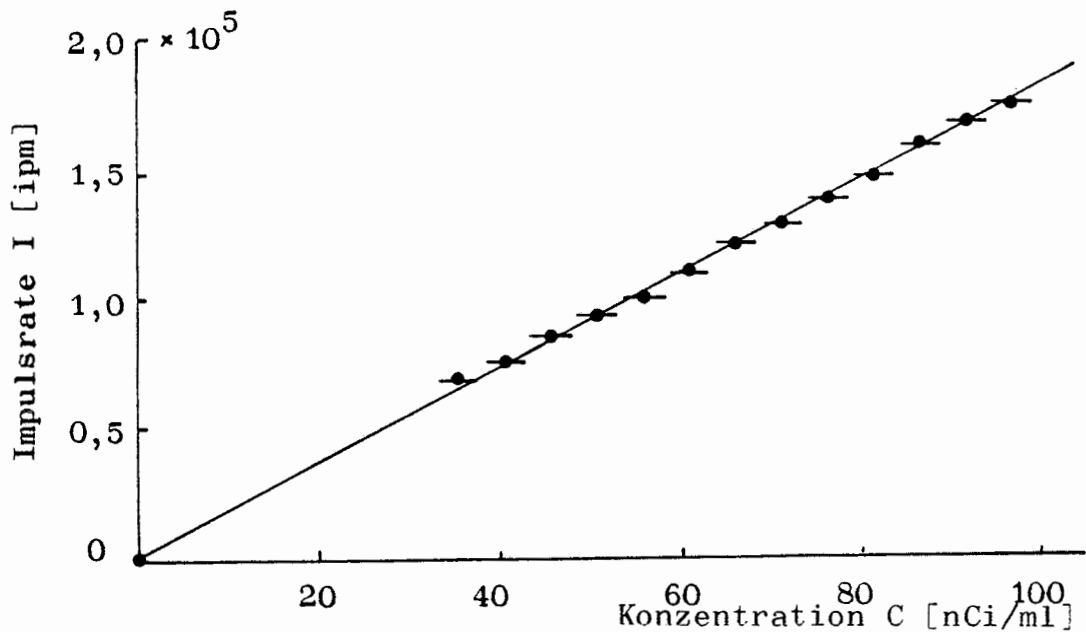


Abb. 2-3 Kalibriergerade der LSC-Messung von Se-75 als Selenat. Schwach mineralisiertes Wasser: Messung mit 15 ml Optifluor

Die aus den Kalibrierungen abgeleiteten Daten sind in Tab. 2-4 und Tab. 2-5 zusammengestellt.

Tab. 2-4 LSC-Kalibrierdaten von Se-75. Szintillator Optifluor (15 ml) mit 1 ml schwach mineralisiertem Wasser

Kenngröße	Meßwert
Leerwert $N_0$	122 ipm
Reststreuung $R_c$	0,91 nCi
Empfindlichkeit (Regression) $m$	1703 ipm/nCi
Kalibrierfaktor (Regression) $K = \frac{1}{m}$	$5,87 \cdot 10^{-4}$ nCi/ipm
Wirkungsgrad $\eta$	0,767 ips/Bq
Nachweisgrenze (statistisch) $C_i$	0,03 nCi
Nachweisgrenze (real: 95 %) $C_{real}$	2,4 nCi

Tab. 2-5 LSC-Kalibrierdaten von Se-75. Szintillator Quickszint (15 ml) mit 1 ml stark mineralisiertem Wasser

Kenngröße	Meßwert
Leerwert $N_0$	122 ipm
Reststreuung $R_c$	1,4 nCi
Empfindlichkeit (Regression) $m$	1564 ipm/nCi
Kalibrierfaktor (Regression) $K = \frac{1}{m}$	$6,39 \cdot 10^{-4}$ nCi/ipm
Wirkungsgrad $\eta$	0,705 ips/Bq
Nachweisgrenze (statistisch) $C_i$	0,04 nCi
Nachweisgrenze (real: 95 %) $C_{real}$	3,8 nCi



Aus den Messungen ist zu entnehmen,

- daß die Kalibrierfaktoren von der Salinität des verwendeten Wassers und damit vom jeweils ausgewählten Szintillator abhängen, jedoch nur um  $\pm 4\%$  differieren
- daß kein Unterschied zwischen Selenit- und Selenatlösung vorliegt.

#### 2.3.4.1.2.2. Gammaspektroskopische Messung

Die LSC-Messungen wurden auch am Selen durch gammaspektrometrische Messungen ergänzt:

1. Zum einen wurden Gammaspektren zur Prüfung der radioaktiven Reinheit der Selenlösungen in einem Bohrloch-Ge(Li)-Detektor mit angeschlossenem Vielkanalanalysator aufgenommen (vgl. Abb. 2-4).

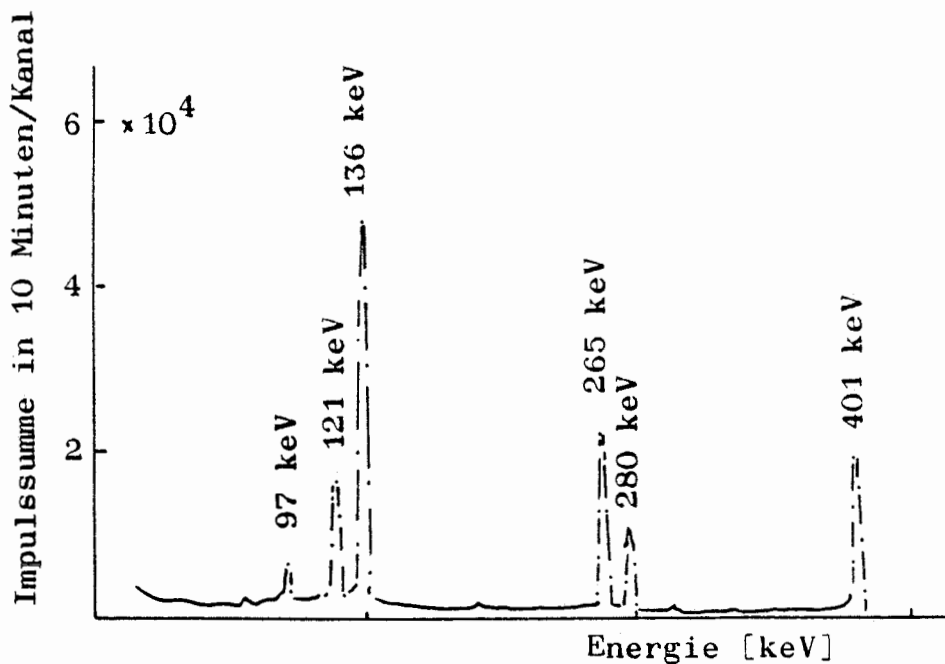


Abb. 2-4 Gammaspektrum von  $10 \mu\text{l}$   $^{75}\text{Se}$ -Selenit-Stammlösung (aufgefüllt auf 6 ml). Bohrloch-Ge(Li)-Detektor (mit Elvira)

Die in den Spektren registrierten Linien können alle dem Se-75 zugeordnet werden.

2. Zum zweiten konnte die radioaktive Reinheit der Proben zusätzlich durch gammaspektrometrische Messung der Halbwertszeit überprüft werden. Hierzu wurde die Aktivität einer  $^{75}\text{Se}$ -Probe in regelmäßigen Abständen über einen Zeitraum von 4 Monaten gemessen. Die aus den Messungen graphisch abgeleitete Halbwertszeit  $t_{1/2} \approx 124 \text{ d}$  stimmt mit dem Literaturwert gut überein und bestätigt die radioaktive Reinheit der Proben.

3. Zum dritten wurde die Gammaspektroskopie zur Absolutbestimmung der Aktivität der Selenlösungen herangezogen. Aus einer Messung der mittleren Impulsrate  $I_\gamma$  [ipm] des intensivitätsstärksten 136 keV Peaks mit  $w_\gamma = 59 \%$  und  $\eta = 0,128$  folgt nach Gleichung 2-2 für die spezifische  $^{75}\text{Se}$ -Aktivität

- der Selenatlösung  $A = 5,10 \text{ nCi}/\mu\text{l}$  ( $\hat{=} 3,5 \cdot 10^{-13} \text{ g}/\mu\text{l}$ )
- der Selenitlösung  $A = 4,63 \text{ nCi}/\mu\text{l}$  ( $\hat{=} 3,19 \cdot 10^{-13} \text{ g}/\mu\text{l}$ )

Die Lösungen sind jedoch nicht trägerfrei: Der Selengehalt beträgt nach Angaben der Firma Buchler  $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ g}/\mu\text{l}$ .

4. Darüber hinaus können Sandproben nach dem Desorptions-schritt gammaspektrometrisch zur Überprüfung der Richtigkeit der mittels LSC im Batchversuch bestimmten Sorptions- und Desorptionsdaten eingesetzt werden. Der durch Vergleichsmessungen von Se-75 im Flüssigszintillationsspektrometer und  $\gamma$ -Spektrometer ermittelte Umrechnungsfaktor (vgl. Gleichung 2-5) beträgt  $F = 0,905$  (s. hierzu Tab. 2-6).

Tab. 2-6 Faktorbestimmung  $\bar{F}$  ( $= I_{\text{LSC}}/I_\gamma$ ) : Se-75

Vs-Nr.	LSC I [ipm]	$\gamma$ -Messung I [ipm]	F
1	62 081	77 945	0,796
2	60 383	76 488	0,789
3	65 179	77 244	0,844

Vs.Nr.	LSC I [ipm]	γ-Messung I [ipm]	F
4	6 334	6 989	0,906
5	66 714	76 884	0,868
6	55 065	57 266	0,962
7	76 205	79 567	0,958
8	54 481	56 706	0,961
9	76 307	78 818	0,968
10	76 630	79 438	0,965
11	74 326	79 629	<u>0,933</u>
		F =	0,905

2.3.4.1.3. Mo-93

Das im Flüssigszintillationsspektrometer aufgenommene Spektrum zeigt Abb. 2-5.

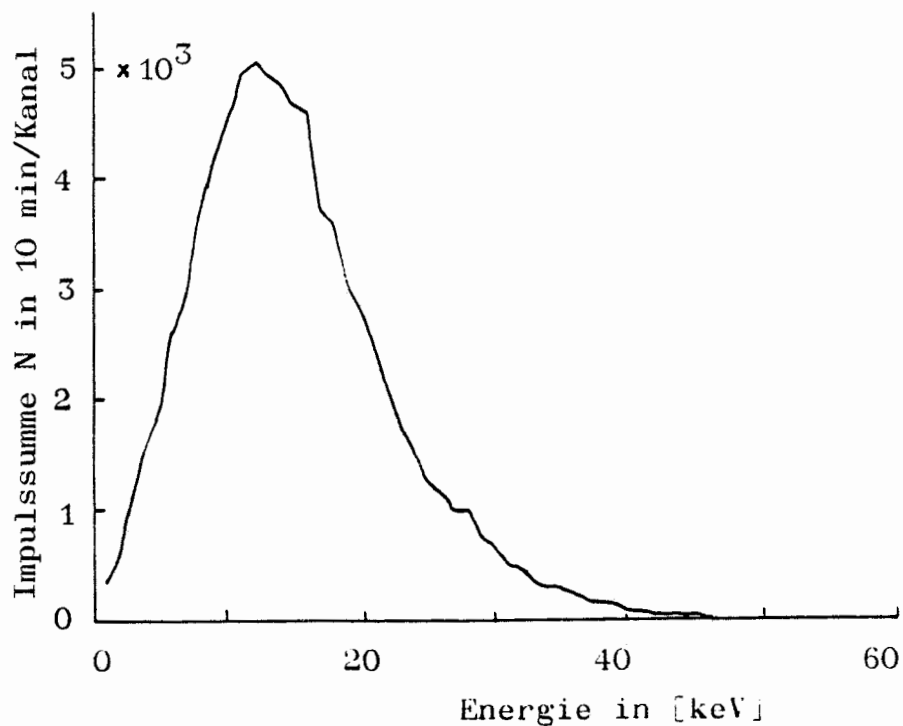


Abb. 2-5 LSC-Spektrum von Mo-93 in schwach mineralisiertem Wasser. Optifluor. Tricarb.

Nach der gemessenen Maximalenergie können die Schwellen für den auszuwertenden Energiebereich auf 0 bis 40 keV festgesetzt werden.

Eine mit 15 Standardproben zwischen 0 und 20  $\mu\text{l}$   $^{93}\text{Mo}$ -Lösung nach Zugabe von jeweils 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 15 ml Optifluor gemessene Kalibriergerade ist in Abb. 2-6 dargestellt.

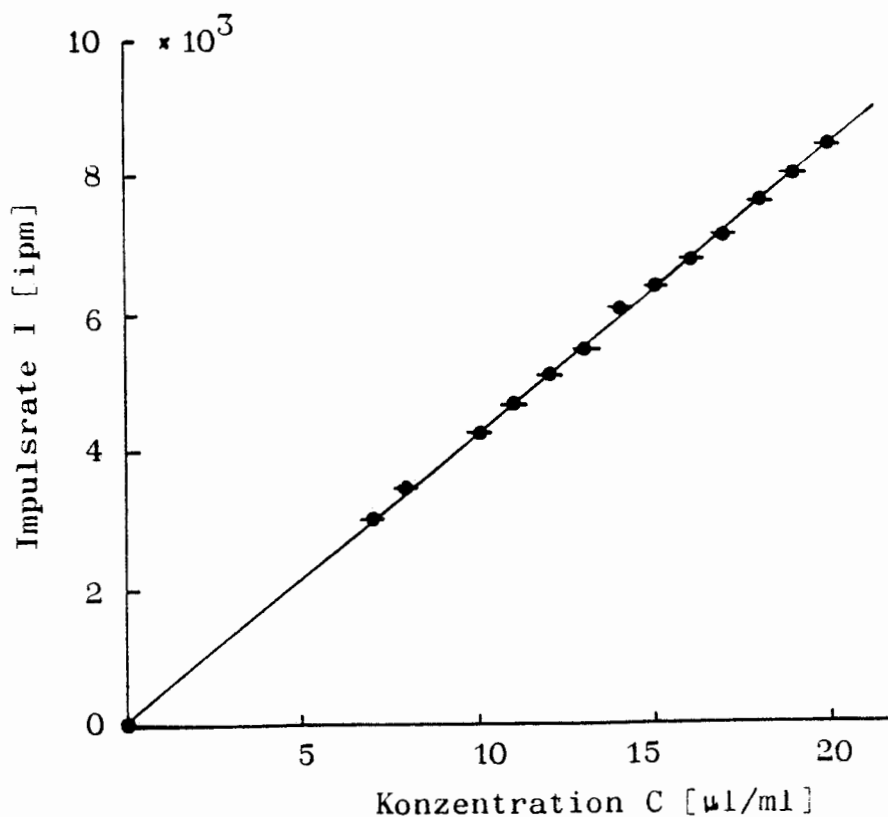


Abb. 2-6 Kalibriergerade der LSC-Messung von  $\text{Mo-93}$ .  
Schwach mineralisiertes Wasser: Messung mit  
15 ml Optifluor.

Die  $^{93}\text{Mo}$ -Stammlösung enthält eine Aktivitätskonzentration  $A = 10,571 \text{ Bq} \cdot \mu\text{l}^{-1}$  bzw. nach Gleichung 2-8 eine  $^{93}\text{Mo}$ -Konzentration von  $C = 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ g} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ . Mit diesen Werten ergeben sich aus der Kalibriergeraden die in Tab. 2-7 zusammengestellten LSC-Kalibrierdaten.

Tab. 2-7 LSC-Kalibrierdaten von Mo-93. Szintillator Optifluor (15 ml) in 1 ml schwach mineralisiertem Wasser. Meßzeit: 10 min.

Kenngröße	Meßwert
Leerwert $N_o$ (gemessen)	23 ipm
Leerwert $N_b$ (berechnet)	83 ipm
Reststreuung $R_c$	33,3 pg ( $\hat{=} 0,128 \mu\text{l}$ )
Empfindlichkeit (Regression) m	415,12 ipm $\cdot \mu\text{l}^{-1}$
Kalibrierfaktor (Regression) $K = \frac{1}{m}$	$2,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{l} \cdot \text{ipm}^{-1}$ $\hat{=} 0,62 \cdot \text{pg ipm}^{-1}$
Nachweisgrenze (statistisch) $C_i$	5,4 pg
Nachweisgrenze (real: 95 %) $C_{\text{real}}$	88,8 pg

Mo-93 sendet keine  $\gamma$ -Strahlung aus. In einer Testmessung wurde dies für die eingesetzte Lösung bestätigt, so daß deren radioaktive Reinheit als sicher angenommen werden kann.

#### 2.3.4.2. Nachweisgrenzen

Tab. 2-8 enthält die aus den LSC-Kalibriergeraden mit Hilfe der Regressionsrechnung ermittelten Nachweisgrenzen der untersuchten Radionuklide. Die  $\gamma$ -spektrometrischen Nachweisgrenzen liegen etwa um den Faktor 10 höher.

Tab. 2-8 Reale Nachweisgrenzen  $C_{g,real}$  (P = 95 %) der eingesetzten Radionuklide

Nuklid	$C_{g,real}$ [mol/l]	$C_{g,real}$ [g/ml]
U-233	$3,5 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-9}$
Th-228	$2,7 \cdot 10^{-13}$	$6,2 \cdot 10^{-14}$
Ra-226	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-11}$
Ac-227	$\sim 1,0 \cdot 10^{-12}$	$\sim 2,3 \cdot 10^{-13}$
Pb-210	$2 \cdot 10^{-12}$	$4,2 \cdot 10^{-13}$
Ni-63	$7,9 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-8}$
Se-75	$(4,2-4,6) \cdot 10^{-9}$	$(3,2-3,5) \cdot 10^{-10}$
Mo-93	$9,5 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-11}$

Über die bei den Versuchen eingesetzten Nuklidkonzentrationen informiert Tab. 2-9. Die Werte wurden aus den niedrigsten und höchsten Impulsraten von LSC-Bezugsmessungen abgeleitet, die parallel zu allen Verteilungsversuchen liefen.

Tab. 2-9 Bei Batchversuchen meist eingesetzte Konzentrationsbereiche der Radionuklide

Nuklid	Niedrigste Konzentration [mol/l]	Höchste Konzentration [mol/l]
U-233	$8,1 \cdot 10^{-8}$	$8,7 \cdot 10^{-7}$
Th-228	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$21 \cdot 10^{-4}$
Ra-226	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$7 \cdot 10^{-9}$

Nuklid	Niedrigste Konzentration [mol/l]	Höchste Konzentration [mol/l]
Ac-227	$\sim 3,3 \cdot 10^{-11}$	$\sim 8,4 \cdot 10^{-10}$
Pb-210	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$
Ni-63	$9 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$
Se-75	$8 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$
Mo-93	$6 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-8}$ ( $1 \cdot 10^{-5}$ AAS)

## 2.4. Versuchsdurchführung bei Batchversuchen

### 2.4.1. Versuchsauswertung

#### 2.4.1.1. Bestimmungsgleichungen

Zur Gewährleistung der aus Sorptions- und Desorptionsversuchen abgeleiteten  $K_d$ -Werte ist wesentlich, daß die Gleichgewichtsbedingung

$$K_d = \frac{c_1}{c_2} \quad (2-11)$$

erfüllt ist ( $c_1, c_2$  = Gleichgewichtskonzentration der Elemente in den Phasen 1 [fest] und 2 [Lösung]). Es wurde deshalb darauf geachtet,

- daß der Zustand der Komponenten während des Verteilungsprozesses möglichst nicht verändert wird
- daß die Zusammensetzung beider Phasen möglichst konstant bleibt und

- daß die Einstellung des u.a. von Alterungs- und Diffusionsprozessen abhängigen thermodynamischen Gleichgewichts - wenn man von den zur Klärung dieser zeitabhängigen Vorgänge durchgeführten Versuchenabsieht - weitgehend gegeben ist.

Die Bestimmung der Sorptions- $R_S$ -Werte und Desorptions- $R_D$ -Werte erfolgte unter Anwendung der allgemeinen Bestimmungsgleichungen 2-12 bis 2-15:

$$\text{Sorptions: } R_S = \frac{m_s/M}{m_l/V} = \left( \frac{m_s}{m_l} \right) \cdot \frac{V}{M} = q \cdot \frac{V}{M} \quad (2-12)$$

$$\text{bzw. } R_S = \frac{c_A^S - c_E^S}{c_E^S} \cdot \frac{V}{M} \left[ \frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] \quad (2-13)$$

$$\text{Desorption: } R_D = \frac{m_s - m_l'}{m_l'} \cdot \frac{V}{M} = \left( \frac{m_s'}{m_l'} \right) \cdot \frac{V}{M} \quad (2-14)$$

$$\text{bzw. } R_D = \frac{(c_A^S - c_E^S) - c_E^S}{c_E^d} \cdot \frac{V}{M} \left[ \frac{\text{ml}}{\text{g}} \right] \quad (2-15)$$

In den Gleichungen bedeuten:  $m_s$ ,  $m_s'$ ,  $m_l$ ,  $m_l'$  = Massen der Nuklide am Feststoff (s) bzw. in Lösung (l) beim Sorptions- bzw. Desorptionsversuch.  $V$  = Lösungsvolumen [ml].  $M$  = Masse der Gesteinsprobe [g].  $c_A^S$ ,  $c_E^S$ ,  $c_E^d$  = Aktivitäts- bzw. Massenkonzentration (nCi/ml; ng/ml etc.) des Nuklids in der Lösung zu Beginn ( $c_A$ ) bzw. am Ende ( $c_E$ ) der Sorptions- bzw. Desorptionsmessung.  $q$  = Verteilungskoeffizient.



#### 2.4.1.2. Kontrollmessungen

Zur Überprüfung der Richtigkeit der mittels Flüssigszintillationsmessung im Batchversuch ermittelten Sorptions- und Desorptionswerte wurden Sandproben nach dem Desorptionsschritt bei den hierfür geeigneten Radionukliden gammaspektrometrisch ausgewertet. Durch Messung der am Sand nach der Desorption haftenden Radionuklide können nämlich die mittels LSC erhaltenen Aktivitätskonzentrationen  $c_A^S$ ,  $c_E^S$  und  $c_E^d$  im Fall bekannter Umrechnungsfaktoren  $F$  (vgl. Gleichung 2-5) überprüft werden, da für den Desorptions- $R_D$ -Wert gilt

$$R_D = \frac{c_{\text{Sand}}^d}{c_E^d} \quad (2-16)$$

und außerdem für die am Sand sorbierte Radionuklidkonzentration anzusetzen ist:

$$c_{\text{Sand}}^d = (c_A^S - c_E^S) - c_E^d \quad (2-17)$$

Aus der Übereinstimmung der mittels LSC und gammaspektrometrisch ermittelten  $R_D$ -Werte ließ sich somit der störungsfreie Ablauf des Batchexperiments feststellen.

#### 2.4.2. Versuchsablauf

Die im Batchverfahren angewandte Versuchstechnik umfaßte im Einklang mit den Richtlinien des US/FRG-Workshops [16] folgende Einzelschritte:

1. Herstellung der Nuklidlösungen mit den Grundwasserproben, Äquilibrierung der Lösungen und Filtration
2. Einstellung der für die Sorptionsmessungen vorgesehenen Bedingungen (pH-Wert usw.)

3. Zugabe der geologischen Probe der Masse  $M$  [g] zum Lösungsvolumen  $V$  [ml]
4. Schütteln der Wasser/Feststoff-Mischungen über einen bestimmten Zeitraum
5. Zentrifugieren der Proben, Abziehen der Lösung bzw. eines Lösungsanteils (1 ml) mit einer Kolbenpipette unter Einschaltung eines  $0,4 \mu\text{m}$  Nucleoporefilters
6. Bestimmung der Nuklid-Anfangskonzentration  $c_A$  in einer ohne Feststoff mitgeschüttelten Blindprobe
7. Messung des pH-Werts und der Nuklidkonzentration  $c_E$
8. Zugabe eines nuklid-freien Grundwasser-Volumens  $V'$  zur beladenen Feststoffprobe für die Durchführung des Desorptionsversuchs über verschiedene Schüttelzeiten
9. Zentrifugieren der Probe zur Phasentrennung, Abziehen der Lösung bzw. eines Lösungsanteils (von 1 ml)
10. Messung der Konzentration  $c_E^d$  und des pH-Werts
11. Berechnung der Sorptions- und Desorptionswerte  $R_S$  bzw.  $R_D$  mit den Gleichungen 2-13 und 2-15.

#### 2.4.3. Anmerkungen zu den Einzelschritten des Versuchsablaufs

##### 2.4.3.1. Markierung der Wasserproben

Für die Batchversuche wurden jeweils 100 ml Grundwasser unter Ausgleich von pH-Änderungen und Filtration eventuell gebildeter Niederschläge ( $0,4 \mu\text{m}$   $\emptyset$  Nucleoporefilter) mit 0,1 - 1 ml Nuklid-Stammlösungen versetzt und 4 Wochen bis zur Gleichgewichtseinstellung belassen (vgl. Abschnitt 2.2.).

Zur Kontrolle der Stabilität der Tracerlösungen bzw. zur Feststellung eventueller Konzentrationsänderungen wurde die Radioaktivität ausgewählter Lösungen während dieses Zeitraums wöchentlich einmal gemessen und außerdem die Radionuklidkonzentration der übrigen Proben jeweils nach 4 Wochen bestimmt.

Die Stammlösungen waren hergestellt worden

- durch Verdünnung von  $^{233}\text{UO}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen
- durch Verdünnung von 5 ml einer 2 n salpetersauren  $^{228}\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösung auf 100 ml
- aus  $^{226}\text{RaCl}_2$ -Lösungen (pH = 2,5)
- aus im Verhältnis 1 : 5000 verdünnten, salzsauren  $^{227}\text{Ac}(\text{III})$ -Lösungen
- durch Verdünnung einer (1 mCi)  $^{210}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung
- durch Verdünnung einer 0,1 molaren salzsauren  $^{63}\text{NiCl}_2$ -Lösung
- durch Verdünnung der gelieferten  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_3$ - und  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$ -Lösungen auf jeweils 100 ml
- durch Verdünnung von 1,5 ml einer schwefelsauren  $\text{MoO}_4^{--}$ -Lösung auf 7 ml.

#### 2.4.3.2. Schütteltechnik

Bei den Batchexperimenten wurde mit jeweils fünf langsamen Umdrehungen (von je 10 sec) in 10 min über Kopf geschüttelt. Es lagen aerobe Versuchsbedingungen vor.

Bei Messung von Temperatureinflüssen erfolgte das Schütteln mit Hilfe einer langsam drehenden Scheibe, die in einem Wärme- bzw. Kühlschranks stand.

#### 2.4.3.3. Probenbehälter

Als Probengehälter wurden Polyäthylenfläschchen (Firma

Zinser) mit einem Durchmesser von 2,5 cm und einem Volumen von 25 ml eingesetzt.

Für die Wahl des Behältermaterials waren Versuche entscheidend, die an konditionierten Lösungen eine von der Art des Gefäßmaterials abhängige zeitliche Abnahme der Nuklidkonzentration erkennen ließen.

#### 2.4.3.4. Schüttelversuchsbedingungen

Bei einem Teil der Schüttelversuche betrug das Lösungsvolumen  $V = 7$  ml und die Gesteinseinwaage  $M = 4$  g. Zur besseren Anpassung an die geologischen Bedingungen wurden die Versuche aber auch mit  $V = 7$  ml und  $M = 6$  g angesetzt.

Als Kontaktzeiten wurden für die Sorption meist 14 Tage und für die Desorption zusätzlich 7 Tage gewählt, da Sorptions( $R_S$ )- und Desorptions( $R_D$ )-Werte der untersuchten Nuklide nach diesen Versuchszeiten weitgehend konstant blieben.

#### 2.4.3.5. Phasentrennung

Die Proben wurden nach Abschluß der Sorptions- bzw. Desorptionsversuche jeweils 20 min bei 3000 U/min zentrifugiert und anschließend durch Nucleoporefilter (0,4  $\mu\text{m}$   $\emptyset$ ) gesaugt. Spritzen und Filtrationsvorsätze bestanden aus Polycarbonat.

#### 2.4.3.6. Kontrollmessungen

Parallel zum Batchversuch wurden jeweils Grundwasser/Radionuklid-Proben ohne Sediment zur Feststellung und Korrektur von Wandadsorptionseffekten geschüttelt und vermessen.

## 2.5. Versuchsführung bei Säulendurchlaufmessungen

### 2.5.1. Auswertungsgrundlagen

Die Säulendurchlaufversuche wurden mit den in [17-20] beschriebenen Grundsatzgleichungen, die auf allgemeinen säulenchromatographischen Beziehungen aufbauen, ausgewertet. Nach diesen Beziehungen besteht zwischen dem aus mittlerer Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers ( $v_a$ ) und mittlerer Transportgeschwindigkeit des Radionuklids ( $v_T$ ) abgeleiteten Verzögerungsfaktor  $r_D$

$$r_D = \frac{v_a}{v_T} \quad (2-18)$$

und dem Verteilungskoeffizienten  $K_d$  der Zusammenhang

$$r_D = 1 + \frac{\varrho}{n_{\text{eff}}} \cdot K_d \quad (2-19)$$

( $n_{\text{eff}}$  = effektiver Porenraum.  $\varrho$  = Trockenraumdichte [g/cm<sup>3</sup>]).

Zur Ableitung von  $K_d$ -Werten aus Verzögerungsfaktoren mußten deshalb jeweils bestimmt werden

- die mittlere H<sub>2</sub>O-Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  nach Gl. 2-20 bzw. 2-21 aus der Zeit  $t_{50}$ , die <sup>3</sup>H<sup>1</sup>HO bis zum 50 %igen Durchlaufen einer Säule der Länge  $l$  benötigt

$$v_a = \frac{l}{t_{50}} \quad (2-20)$$

bzw.

$$v_a = \frac{l}{\frac{v_{50}^{\text{H}_2\text{O}}}{v_t}} \quad (2-21)$$

$(V_{50}^{H_2O} = \text{Volumen bis zum Durchbruch von } 50 \% \text{ } ^3H^1HO$   
 $\hat{=} \text{ Porenvolumen } V_w \cdot v_t = \text{Tropfgeschwindigkeit})$

- die mittlere Radionuklid-Transportgeschwindigkeit  $v_T$  nach Gl. 2-22 aus dem in der Zeit  $t_{50}^{RN}$  von 50 % des aufgegebenen Radionuklids in der Säule zurückgelegten Weg  $d$

$$v_T = \frac{d}{t_{50}^{RN}} = \frac{d}{V_{50}^{RN}/v_t} \quad (2-22)$$

bzw. nach Gl. 2-23 aus der bis zur Elution von 50 % des Radionuklids aus der Säule der Länge  $l$  benötigten Zeit  $t_{50}^{RN}$

$$v_T = \frac{l}{t_{50}^{RN}} = \frac{l}{V_{50}^{RN}/v_t} \quad (2-23)$$

$(V_{50}^{RN} = \text{Volumen bis zur Verschiebung von } 50 \% \text{ Radionuklid um } d \text{ [cm] in der Säule bzw. bis zur } 50 \% \text{igen Elution des Radionuklids. } v_t = \text{Tropfgeschwindigkeit})$

- die Trockenraumdichte  $\varrho$  aus der Lockergesteinsmasse  $M$  und dem Säulenvolumen  $V_s$  (= Sand-Feuchtvolumen)

$$\varrho = \frac{M}{V_s} \quad (2-24)$$

- die effektive Porosität  $n_{eff}$  des in der Säule eingelagerten Sediments aus dem mit  $^3H^1HO$  gemessenen Durchbruchvolumen  $V_{50}^{H_2O} = V_w$  und dem Säulenvolumen  $V_s$  nach Gl. 2-25

$$n_{eff} = \frac{V_w}{V_s} \quad (2-25)$$

## 2.5.2. Versuchsablauf

### 2.5.2.1. Apparatur

Für die Versuche wurden aufgrund der verhältnismäßig großen Verteilungskoeffizienten der untersuchten Nuklide Säulen mit 12 cm Füllhöhe und 2 cm Durchmesser eingesetzt.

Als Materialien wurden benutzt: Polyäthylen für das Rohr, PVC für die Stopfen und Silikonkautschuk für den Zuleitungsschlauch.

### 2.5.2.2. Einbringen der Gesteine

Die mit dem zugehörigen Grundwasser ins Gleichgewicht gesetzten Gesteine wurden naß in die Säulen eingebracht und durch leichtes Andrücken verdichtet.

### 2.5.2.3. Tracerzugabe

Die für Säulenversuche eingesetzten Tracerlösungen entsprachen den zu Batchversuchen herangezogenen Lösungen; sie enthielten jedoch meist höhere Radionuklidkonzentrationen. Von den Lösungen wurden jeweils 3 ml auf das Gestein aufgebracht, bis zum Einziehen der Lösungen in die Lockergesteinsprobe gewartet und dann mit 3 ml Grundwasser mit einer dem Säulendurchlaufversuch entsprechenden Tropfgeschwindigkeit nachgespült.

### 2.5.2.4. Versuchsparameter

Die bei den Säulendurchlaufversuchen eingestellten Tropfgeschwindigkeiten  $v_t$  lagen zwischen 2 - 8 ml/h und entsprachen somit Filtergeschwindigkeiten

$$v_f = \frac{v_t}{F} \quad (2-26)$$

von  $8,3 \cdot 10^{-5}$  bis  $7,0 \cdot 10^{-4}$  cm/s ( $F$  = Säulenquerschnitt). Für die nach Gl. 2-25 bestimmten effektiven Porositäten  $n_{\text{eff}}$  wurden Werte zwischen 0,36 und 0,79 erhalten. Das zur Ableitung von  $n_{\text{eff}}$  notwendige Porenvolumen folgte dabei aus den  $^3\text{H}$ -Konzentrationsdurchgangskurven von  $^3\text{H}^1\text{HO}$ -Tracerlösungen.

#### 2.5.2.5. Versuchsauswertung

Die Versuchsauswertung mußte danach ausgerichtet werden, ob das aufgegebene Radionuklid in der vorgegebenen Versuchszeit auf der Säule verblieb oder im Säulenauslauf vollständig zur Elution kam.

Beim Verbleib des Radionuklids auf der Säule wurde der Sand in mehreren, meist 5 - 6 Fraktionen aus der Säule herausgedrückt, mit 2 n  $\text{HNO}_3$  eluiert und das Nuklid im Eluat bestimmt.

Bei der Elution des Radionuklids wurden am Säulenauslauf mit einem Fraktionssammler Fraktionen von 4 - 8 ml entnommen und die Aktivität in je 1 ml dieser Fraktionen bestimmt. Die Elutionsmaxima ( $v_{50}^{\text{RN}}$ ) der auf diese Weise erhaltenen Konzentrationsdurchgangssummen führten mit der Sedimenthöhe  $l$  und dem eingestellten Säulendurchfluß  $v_t$  nach Gl. 2-23 zur Transportgeschwindigkeit  $v_T$ .

Die verschieden ermittelten Radionuklid-Transportgeschwindigkeiten  $v_T$  ergaben mit den aus den Konzentrationsdurchgangskurven des  $^3\text{H}^1\text{HO}$  abgeleiteten Abstandsgeschwindigkeiten  $v_a$  nach Gl. 2-18 die Verzögerungsfaktoren, die mit der effektiven Porosität  $n_{\text{eff}}$  der beladenen Säule und der Trockenraumdichte  $\varrho$  in  $K_d$ -Werte (Gl. 2-19) umgerechnet werden konnten.



## 2.6. Versuchsführung bei Diffusionsmessungen

### 2.6.1. Meßverfahren

Für Diffusionsuntersuchungen an Festgesteinsproben (vgl. hierzu [21,22] wurde das in [13] konstruierte und beschriebene Diffusionsgefäß eingesetzt.

In diesem Gefäß trennt ein eingebetteter Gesteinsschnitt (Fläche 20 mm x 20 mm; Dicke  $l > 4,0$  mm) die mit einem Radionuklid versetzte Lösung von der nuklidfreien Ausgangslösung. Die Volumina der Teilbehälter betragen dabei jeweils 14,5 ml. Für den Versuchsablauf ist wesentlich, daß durch Analyse der in bestimmten zeitlichen Abständen der nuklidfreien Ausgangslösung entnommenen Proben von 0,01 ml die Radionuklidmigration durch das Gestein aus der zeitlichen Zunahme der Radionuklidkonzentration abgeleitet wird.

Zum Ausgleich der teilweise rasch abnehmenden Ausgangsaktivität wurde bei einigen Radionukliden, insbesondere beim Ni-63 und Ra-226, die Aktivität des aktiven Raumes durch Nachfüllen konstant gehalten. Auch wurden die Proben täglich geschüttelt, um Konzentrationsverarmungen in der Grenzschicht Lösung/Gestein im aktiven Raum bzw. Anreicherungen in der entsprechenden Grenzschicht des inaktiven Raums möglichst gering zu halten.

### 2.6.2. Auswertung

Zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten  $K_d$  wurde zunächst nach dem in [21] angegebenen Verfahren vorgegangen und der Diffusionskoeffizient  $D$  und der sog. Kapazitätsfaktor  $\alpha$  aus den Migrationskurven abgeleitet. Da aus Gl. 2-27

$$r_D = 1 + \frac{\alpha}{n} \cdot K_d \quad (2-27)$$

folgt

$$K_d = \frac{r_D n - n}{\varrho}, \quad (2-28)$$

sollte nämlich nach [21] mit

$$\alpha = n \cdot r_D \quad (2-29)$$

gelten

$$K_d = \frac{\alpha - n}{\varrho} \quad (2-30)$$

( $\varrho$  = Gesteinsdichte.  $n$  = Porosität).

Die zur Berechnung von  $\alpha$  bzw.  $K_d$  erforderlichen Werte können nach diesem Verfahren aus den Durchbruch- bzw. Migrationskurven entnommen werden:

1. Der Diffusionskoeffizient  $D$  [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ] ergibt sich aus der Steigung der Durchbruchkurve mittels Gl. 2-31

$$D = \frac{\frac{c_2''}{c_1} \frac{V \cdot l}{F} - \frac{c_2'}{c_1} \frac{V \cdot l}{F}}{t'' - t'} \quad (2-31)$$

In Gl. 2-31 bedeuten:

- $c_2''$ ,  $c_2'$  = Radionuklidkonzentration auf der inaktiven Versuchsseite nach der Zeit  $t_2''$  bzw.  $t_2'$  in [ipm/ml]
- $c_1$  = Radionuklidkonzentration zu Versuchsbeginn [ipm/ml]
- $F$  = Gesteinsfläche ( $\hat{=} 4$  [ $\text{cm}^2$ ])
- $l$  = Gesteinsdicke [cm]
- $V$  = Volumen des Probengefäßes ( $\hat{=} 14,5$  ml).

2. Der Kapazitätsfaktor  $\alpha$  folgt mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  aus der (extrapolierten) Durchbruchzeit  $t_D$  [s] nach

$$\alpha = \frac{6 \cdot t_D \cdot D}{l^2} \quad (2-32)$$

## 2.7. Randbedingungen der Sorptions-/Desorptionsexperimente

### 2.7.1. Batchversuche

Zur Feststellung der Beeinflussbarkeit des Sorptions- und Desorptionsverhaltens wurden bei den Batchversuchen an einigen ausgewählten Nukliden folgende Randbedingungen festgelegt:

- Korngröße der Gesteinsfraktionen ( $2 \gg Fr \gg 0,2$  mm)
- Schüttelzeit (bis 4 Wochen)
- Volumen-Massen-Verhältnis (0,5 - 7 ml/g)
- pH-Wert (5-9)
- Nuklidkonzentration ( $10^{-4}$  -  $10^{-8}$  mol/l)
- NaCl-Konzentration (0,1 - 4 mol/l)
- $\text{NaHCO}_3$ -Konzentration (0,01 - 1 mol/l)
- EDTA-Konzentration ( $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  mol/l)
- Detergentienzusatz (Maranilsäure 1 mg/ml)
- Temperatur (5 - 50° C).

### 2.7.2. Säulendurchlaufversuche

Die Säulenversuche waren auf die Messung der Verzögerungsfaktoren  $r_D$  der Nuklide U, Th, Ra, Ac, Ni und Se an kleinen Säulen ausgerichtet, um Hinweise über die Schwankungsbreiten verschieden abgeleiteter  $K_d$ -Werte auch für stärker sorbierte Radionuklide zu erhalten.

### 2.7.3. Diffusionsversuche

Für die Diffusionsversuche wurden Radionuklidlösungen eingesetzt, die in gleicher Weise wie bei Batchversuchen konditioniert worden waren. Als Festgesteinsproben kamen Gesteinsschnitte mit einer Dicke von  $d \gg 1,4$  mm bis 5 mm zur Anwendung.

### 3. Ergebnisse

#### 3.1. Analytische Bestimmungen

##### 3.1.1. Cs- und Sr-Bestimmung

Cs wurde mit dem Flammenphotometer M 7 DC und Sr mittels AAS (Perkin-Elmer AAS 2380) in den mit 2 n HCl aufgeschlossenen Festgesteinsproben gemessen. Die in Tabelle 3-1 zusammengestellten Meßwerte ergeben sich aus jeweils 6 Folgemessungen.

Angemerkt sei, daß in [13] mittels Flammenphotometer ermittelte Sr-Werte angegeben wurden. Wiederholungsmessungen mittels RFA und AAS legten nahe, die flammenphotometrischen Werte zu korrigieren. Die verbesserten AAS-Werte wurden deshalb in die Tabelle mit aufgeführt.

Tab. 3-1 Sr- und Cs-Gehalte der Konrad-Festgesteinsproben in  $\mu\text{g/g}$  (bzw. ppm).  
Sr: AAS-Messung. Cs: Flammenphotometrische Bestimmung

Probe	Sr [ $\mu\text{g/g}$ ]	Cs [ $\mu\text{g/g}$ ]
Lamarcki Pläner	377,5 $\pm$ 2,3	22,9 $\pm$ 2,0
Rotpläner	250,0 $\pm$ 6,5	26,5 $\pm$ 2,8
Rhotomagensis Pläner	320,0 $\pm$ 5,0	24,2 $\pm$ 2,5
u/m Cenoman	350,0 $\pm$ 3,3	26,1 $\pm$ 3,3
Erzkalke	325,0 $\pm$ 6,8	29,8 $\pm$ 2,9
Kimmeridge	820,0 $\pm$ 14,0	31,4 $\pm$ 4,3
Hangendes Erz	155,0 $\pm$ 4,0	24,2 $\pm$ 2,2
Liegendes Erz	227,5 $\pm$ 3,0	22,2 $\pm$ 2,1
Fladentonstein	360,0 $\pm$ 5,3	28,9 $\pm$ 3,4
Heersumer Schichten	90,0 $\pm$ 4,5	80,6 $\pm$ 9,7
Quartär sandig	40,0 $\pm$ 6,0	5,1 $\pm$ 0,6

Probe	Sr [ $\mu\text{g/g}$ ]	Cs [ $\mu\text{g/g}$ ]
Quartär bindig	105,0 $^{\pm 3,5}$	14,2 $^{\pm 0,3}$
Versatzmaterial	187,5 $^{\pm 6,0}$	29,8 $^{\pm 0,3}$
Sorption 1	584,5 $^{\pm 11,4}$	22,2 $^{\pm 0,1}$
Sorption 2	1063,0 $^{\pm 6,3}$	18,7 $^{\pm 0,9}$
Sorption 3	428,5 $^{\pm 11,6}$	19,2 $^{\pm 1,0}$
Sorption 4	155,0 $^{\pm 6,3}$	26,4 $^{\pm 0,4}$
Sorption 5	52,5 $^{\pm 5,0}$	15,2 $^{\pm 0,3}$
Sorption 6	408,5 $^{\pm 6,2}$	23,7 $^{\pm 0,4}$
Sorption 7	227,5 $^{\pm 4,8}$	28,3 $^{\pm 0,9}$
Sorption 8	140,0 $^{\pm 5,5}$	31,4 $^{\pm 0,3}$
Sorption 9	177,5 $^{\pm 5,0}$	30,5 $^{\pm 0,3}$
Sorption 10	290,5 $^{\pm 7,3}$	15,2 $^{\pm 0,6}$

### 3.1.2. Bestimmung von Uran, Thorium und Kalium

Die U-, Th- und K-Gehalte wurden aus den  $\gamma$ -Spektren der Konrad-Festgesteinsproben bestimmt (102 x 102 Bohrloch-Szintibloc mit Elvira), wobei für den Nachweis

- von Thorium der  $\gamma$ -Peak bei 2860 keV (Tl-208)
- von Uran der  $\gamma$ -Peak bei 1760 keV (Bi-214)
- von Kalium der  $\gamma$ -Peak bei 1460 keV (K-40)

zur Auswertung kam. Aufgrund der gegenseitigen Störung der  $\gamma$ -Peaks mußten über eine Kalibrierung mit Standards Korrekturgleichungen für die U-, Th- und K-Gehaltsbestimmung aufgestellt werden. Die dabei erreichten Nachweisgrenzen betragen für Uran  $C_g = 0,08$  ppm, Thorium  $C_g = 0,3$  ppm und K = 0,02 %.

Tab. 3-2 U-, Th- und K-Gehalte der Konrad-Festgesteinsproben in  $\mu\text{g/g}$  (ppm) bzw. %. Jeweils 3 Einzelbestimmungen.

Probe	Uran [ $\mu\text{g/g}$ ]	Thorium [ $\mu\text{g/g}$ ]	Kalium [%]
Sorption 1	0,22	0,95	0,53
Sorption 2	1,34	2,44	0,49
Sorption 3	1,84	7,96	1,53
Sorption 4	2,67	10,42	2,16
Sorption 5	0,53	3,96	0,97
Sorption 6	3,03	10,56	1,86
Sorption 7	2,88	10,44	1,26
Sorption 8	0,98	4,61	0,50
Sorption 9	3,84	15,47	2,38
Sorption 10	1,91	6,94	0,63
Quartär sandig	1,05	3,78	0,96
Quartär bindig	2,04	8,17	1,42
Cornbrash	2,97	26,53	1,63

### 3.2. Messung der spezifischen Oberfläche (BET)

Zur Feststellung des Einflusses innerer und äußerer Oberflächen auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Radionukliden wurde mittels Tieftemperatur-Stickstoff-Adsorption in dem auf der Basis der BET-Methode arbeitenden AREA-Meter die spezifische Oberfläche der Proben aus der Tiefbohrung Konrad 101 sowie noch nicht geprüfter Proben des Projekts Konrad I gemessen. Die verschiedenen Fraktionen, von denen nach Entfernung von anhaftendem Staub mittels Aceton und Trocknen bei  $150^{\circ}\text{C}$  jeweils 0,5 - 2 g (bzw. bei geringer spezifischer Oberfläche 4 g) vermessen wurden, ergaben die in Tab. 3-3 zusammengestellten Werte.

Tab. 3-3 Spezifische Oberflächen der Konrad-Festgesteinsproben. Messung im AERA-Meter (BET)

Proben- Bezeichnung	Spez. Oberfläche		Mittelwert [m <sup>2</sup> /g]
	1. Messung [m <sup>2</sup> /g]	2. Messung [m <sup>2</sup> /g]	
Sorption 1	4,17	3,79	3,98 <sup>±</sup> 0,27
Sorption 2	8,10	8,51	8,31 <sup>±</sup> 0,29
Sorption 3	30,39	31,65	31,02 <sup>±</sup> 0,89
Sorption 4	35,24	37,74	36,49 <sup>±</sup> 1,77
Sorption 5	6,92	7,39	7,16 <sup>±</sup> 0,33
Sorption 6	22,06	21,64	21,85 <sup>±</sup> 0,30
Sorption 7	12,82	12,84	12,85 <sup>±</sup> 0,01
Sorption 8	2,34	2,33	2,34 <sup>±</sup> 0,01
Sorption 9	31,51	31,37	31,44 <sup>±</sup> 0,10
Sorption 10	13,86	13,60	13,73 <sup>±</sup> 0,18
Quartär sandig	0,518/ 0,792	0,677	0,662 <sup>±</sup> 0,14
Quartär bindig	6,77	6,48	6,63 <sup>±</sup> 0,21
Cornbrash	6,75	6,87	6,81 <sup>±</sup> 0,09
Versatzmaterial	19,51	20,31	19,91 <sup>±</sup> 0,57

### 3.3. Batchversuche

#### 3.3.1. Parameteruntersuchungen

##### 3.3.1.1. Einfluß der Phasentrennung bzw. des Filtrationsschritts

Zur Klärung der Auswirkung der Phasentrennung bzw. des Filtrationsschritts auf Sorptions- und Desorptionsmessungen wurde das Verhalten der in schwach bzw. stark mineralisierten Wasserproben gelösten Radionuklide bei längerer Lagerung durch zeitlichen Aktivitätsvergleich der unfiltrierten und der durch 0,4 µm Nucleoporefilter



filtrierten Lösungen untersucht. Die Auswertung der Versuche erfolgte mittels Gl. 3-1

$$S = \left( \frac{I_{0,a} - I_{0,t}}{I_{0,a}} \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (3-1)$$

( $I_{0,a}$  bzw.  $I_{0,t}$  = spez. Impulsraten zu Beginn der Lagerung bzw. nach der Lagerzeit t).

Durch diese Untersuchungen konnten nicht nur die auf eine Adsorption der Radionuklide an Probengefäßen zurückgehenden Störungen erkannt werden. Vor allem wurden auch Aussagen über die Neigung der Nuklide zur Bildung schwerlöslicher Hydrolyseprodukte bzw. Kolloide und über deren Beeinflussung der Sorptions- und Desorptionsmessungen möglich.

#### 3.3.1.1.1. U-233

Bei der Lagerung von U-233 in dem mit dem Gestein "Sorptions 1" konditionierten schwach mineralisierten Söhlde- wasser sowie in dem mit "Sorptions 4" konditionierten salinen Hilswasser wurde keine meßtechnisch faßbare Aktivitätsabnahme beobachtet ( $S \approx 0 \%$ ).

#### 3.3.1.1.2. Ra-226

In dem mit dem Gestein "Sorptions 1" konditionierten schwach mineralisierten Söhlde- wasser wird an unfiltrierten Proben bei einer Lagerung von 4 Wochen keine Aktivitätsabnahme registriert. Nach Filtration durch  $0,4 \mu\text{m } \emptyset$  erreicht die Abnahme etwa  $S = 3 - 8 \%$ .

Im System Sorptions 4/Hils (salin) wurde ohne Filtration  $S = 0 \%$  und mit  $0,4 \mu\text{m } \emptyset$  Filtration  $S \approx 2 \%$  gemessen.

### 3.3.1.1.3. Th-228

Die Neigung zum Übergang in schwerlösliche, polymere Hydrolyseprodukte bestimmt auch das Lagerungsverhalten in den mit Konradgesteinen konditionierten Wasserproben: Im schwach mineralisierten Söhldewasser (konditioniert mit "Sorptions 1") liegt die Aktivitätsabnahme nach einer Lagerzeit von 4 Wochen ohne Filtration bei  $S \approx 75\%$  und mit Filtration ( $0,4 \mu\text{m } \emptyset$ ) bei  $S \approx 95\%$ . Im stark mineralisierten Hilswasser (konditioniert mit "Sorptions 4") nimmt die Aktivität nach einer Lagerzeit von 4 Wochen ohne Filtration auf  $S \approx 45\%$  und mit Filtration ( $0,4 \mu\text{m } \emptyset$ ) auf  $S \approx 90\%$  ab. Vgl. hierzu Abb. 3-1.

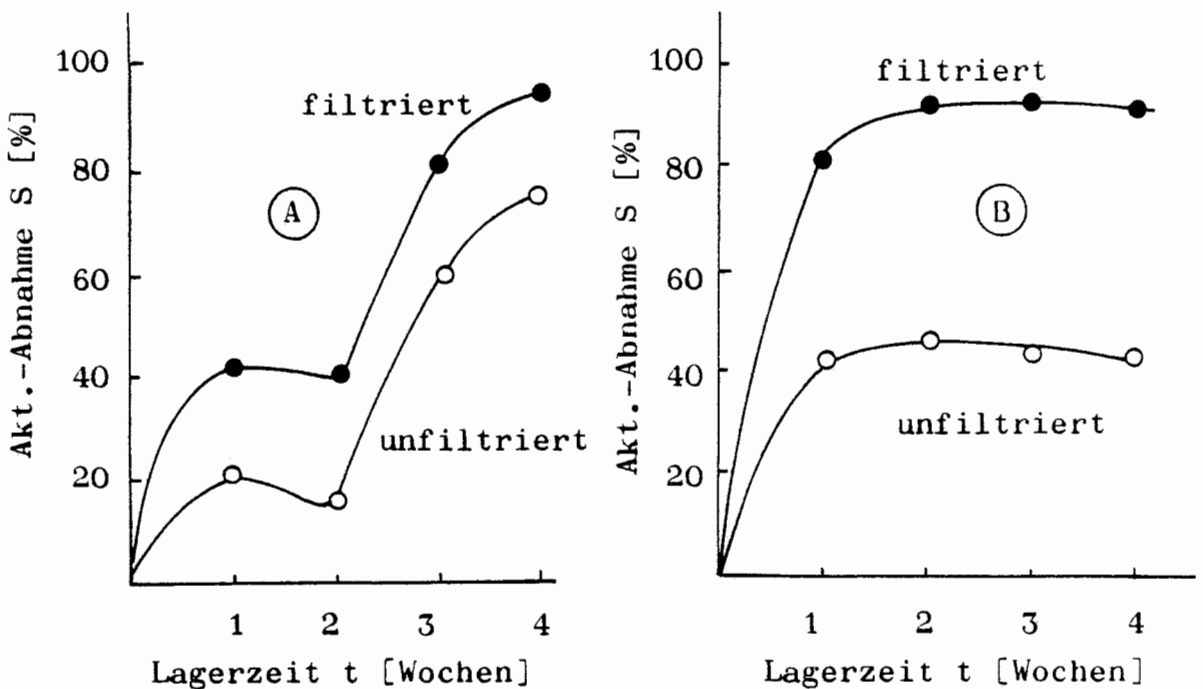


Abb. 3-1 Lagerungsverhalten von Th-228 in Wasserproben.

- Ⓐ Schwach mineralisiertes Söhldewasser (konditioniert mit Gestein "Sorptions 1")
- Ⓑ Stark mineralisiertes Hilswasser (konditioniert mit Gestein "Sorptions 4").

3.3.1.1.4. Ac-227

Aus den in Abb. 3-2 wiedergegebenen Konditionierungskurven von Ac-227 ist zu ersehen, daß die Aktivitätsabnahme S in dem mit dem Gestein "Sorption 4" konditionierten stark mineralisierten Hilswasser unter 10 % liegt. Im schwach mineralisierten Söhldewasser (konditioniert mit "Sorption 1") nimmt dagegen die Aktivität ohne Filtration um 70 % und mit Filtration (0,4 µm Ø) auf über 90 % ab. Wahrscheinlich ist dieses Lagerungsverhalten darauf zurückzuführen, daß die Hydrolyseprodukte  $\text{AcOH}^{2+}$  und  $\text{Ac}(\text{OH})_2^+$  im schwach mineralisierten Grundwasser an Fremdkolloiden und damit an Gefäßwänden stark adsorbiert werden.

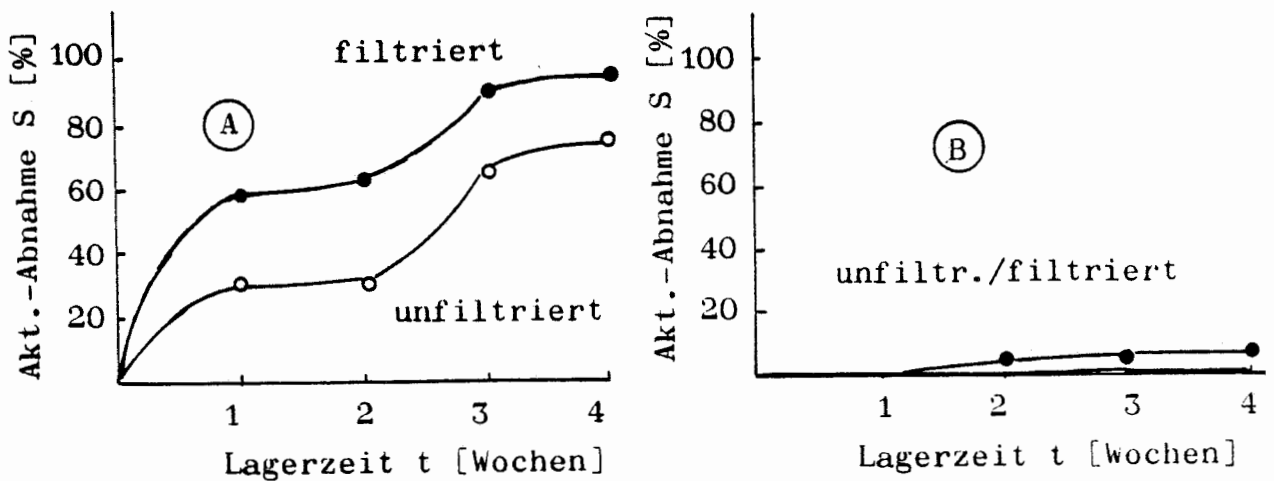


Abb. 3-2 Lagerungsverhalten von Ac-227 in Wasserproben.

- Ⓐ Schwach mineralisiertes Söhldewasser (konditioniert mit Gestein "Sorption 1")
- Ⓑ Stark mineralisiertes Hilswasser (konditioniert mit Gestein "Sorption 4").

### 3.3.1.1.5. Pb-210

Blei zeigt in dem mit der Gesteinsprobe "Sorptions 4" konditionierten stark mineralisierten Hilswasser nur eine unter 10 % liegende Aktivitätsabnahme. Im schwach mineralisierten Söhldewasser (konditioniert mit dem Gestein "Sorptions 1") nimmt jedoch sowohl in den unfiltrierten als auch filtrierten Proben die Aktivität bei einer Lagerzeit von rd. 4 Wochen um 95 % bis 98 % ab. Nach diesen Messungen scheint das Lagerverhalten der  $^{210}\text{Pb}$ -Lösungen im schwach salinen Grundwasser von der Sorption der  $\text{Pb}^{2+}$ - und  $\text{PbOH}^+$ -Ionen sowie stabiler polymerer Hydrolyseprodukte, wie  $\text{Pb}_2\text{OH}^{3+}$ ,  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$  etc. bestimmt zu werden (vgl. Abb. 3-3).

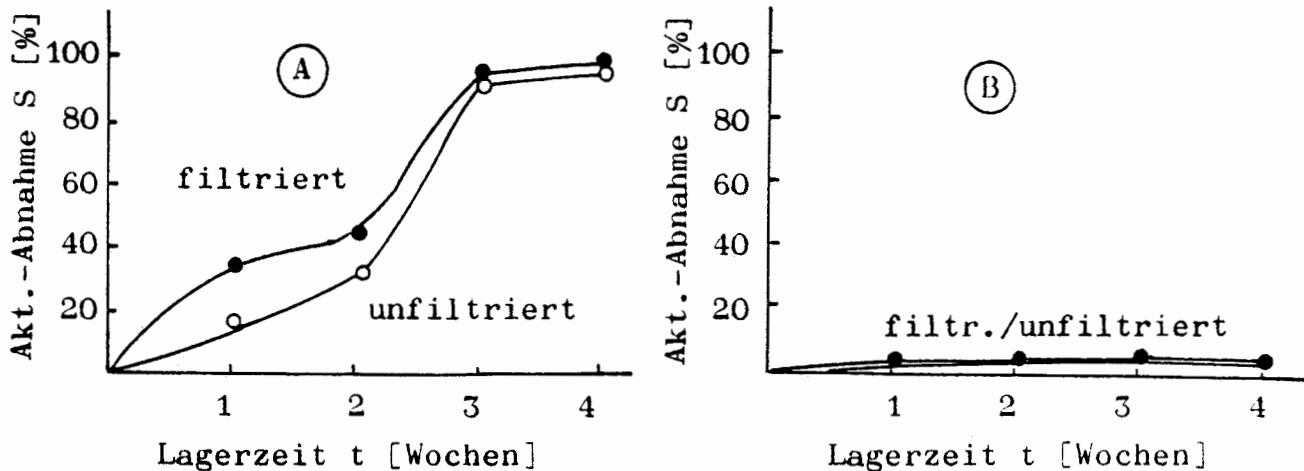


Abb. 3-3 Lagerungsverhalten von Pb-210 in Wasserproben.

- (A) Schwach mineralisiertes Söhldewasser (konditioniert mit Gestein "Sorptions 1")
- (B) Stark mineralisiertes Hilswasser (konditioniert mit Gestein "Sorptions 4").

### 3.3.1.1.6. Se-75, Ni-63 und Mo

Im schwach mineralisierten Söhldewasser (konditioniert mit dem Gestein "Sorptions 1") und im stark mineralisierten Hilswasser (konditioniert mit dem Gestein "Sorptions 4") wird über eine Lagerzeit von 4 Wochen keine Abnahme der Aktivität bzw. Konzentration von Selenit oder Selenat, Ni-63 und Molybdän beobachtet. Dies gilt sowohl für unfiltrierte als auch filtrierte Proben.

### 3.3.1.1.7. Zusammenfassung

Tab. 3-4 stellt die mit der Lagerung bzw. Äquilibrierung der Radionuklidlösungen verbundene Aktivitätsabnahme in einer Übersicht zusammen. Auch auf die Ionen bzw. Hydrolyseprodukte, die möglicherweise bei der direkten Adsorption an den Gefäßwänden oder bei einer Pseudokolloidbildung beteiligt sind, wird hingewiesen. In diesem Zusammenhang darf nicht übersehen werden, daß diese Ionen bzw. Hydrolyseprodukte auch bei der Sorption bzw. Desorption an den Gesteinen eine wichtige Rolle spielen können.

Tab. 3-4 Zusammenstellung der Ergebnisse der Lagerungsversuche im

- Ⓐ schwach mineralisierten Söhldewasser (konditioniert mit Gestein "Sorptions 1")
- Ⓑ stark mineralisierten Hilswasser (konditioniert mit Gestein "Sorptions 4")

Nuklid	Aktivitätsabnahme S [%] im System				Pseudo- kolloid- bildung	Ionenart bzw. Hydro- lyseprodukt
	Ⓐ unfil.	Ⓐ fil.	Ⓑ unfil.	Ⓑ fil.		
U-233	0	0	0	0	-	$UO_2^{2+}$ , $UO_2OH^+$ $UO_2(OH)_2^0$ u.a.
Ra-226	0	3-8	0	2	-	$Ra(aq)^{2+}$

Nuklid	Aktivitätsabnahme S [%] im System				Pseudo- kolloid- bildung	Ionenart bzw. Hydro- lyseprodukt
	Ⓐ unfil.	fil.	Ⓑ unfil.	fil.		
Th-228	75	95	45	90	-	Th(OH) <sub>4</sub> <sup>0</sup> , Th <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>6+</sup> , ThO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O
Ac-227	70	90	< 10	< 10	+	Ac <sup>3+</sup> , AcOH <sup>2+</sup> u. a.
Pb-210	95	98	< 10	< 10	+	PbOH <sup>+</sup> , Pb <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup> Pb <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4+</sup> u. a.
Se-75	0	0	0	0	-	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Mo	0	0	0	0	-	MoO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Ni-63	0	0	0	0	-	Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> , NiOH <sup>+</sup> , Ni(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>

### 3.3.1.2. Abhängigkeit der R<sub>S</sub>/R<sub>D</sub>-Werte von der Schüttelzeit

Messungen der Zeitabhängigkeit des Sorptions- und Desorptionsverhaltens ließen erkennen, daß die in die Versuche einbezogenen Radionuklide an den untersuchten Gesteins-Wasser-Systemen bereits nach ein bis zwei Wochen konstante R<sub>S</sub>- und R<sub>D</sub>-Werte annehmen. Aufgrund dieses Ergebnisses ist somit eine Schüttel- bzw. Kontaktzeit von 14 Tagen für die Sorptionsbestimmungen im allgemeinen ausreichend. Vgl. hierzu die Tabellen 3-5 bis 3-13.

Tab. 3-5 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Uran(VI). Doppelbestimmungen. System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$

Schüttelzeit [Wochen]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
1	24,5	33,3 <sup>+0,2</sup>
2	27,1 <sup>+0,2</sup>	38,9 <sup>+0,01</sup>
3	29,5 <sup>+1,5</sup>	40,6 <sup>+1,9</sup>
4	32,1 <sup>+0,5</sup>	49,6 <sup>+1,2</sup>

Tab. 3-6 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Radium. Doppelbestimmungen. System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$

Schüttelzeit [Wochen]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
1	2,83 <sup>+0,04</sup>	3,23 <sup>+0,11</sup>
2	2,90 <sup>+0,04</sup>	3,50 <sup>+0,11</sup>
3	3,06 <sup>+0,02</sup>	3,80 <sup>+0,06</sup>
4	3,09 <sup>+0,11</sup>	3,80 <sup>+0,01</sup>

Tab. 3-7 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Thorium. Doppelbestimmungen. System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$

Schüttelzeit [Wochen]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
1	$5,20 \cdot 10^3$	$(5,89 \pm 0,36) \cdot 10^3$
2	$(9,06 \pm 0,86) \cdot 10^3$	$(1,53 \pm 0,24) \cdot 10^4$
3	$(6,45 \pm 0,22) \cdot 10^3$	$(1,33 \pm 0,51) \cdot 10^4$
4	$(9,88 \pm 2,02) \cdot 10^3$	$(1,33 \pm 0,51) \cdot 10^4$

Tab. 3-8 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Actinium. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1,1$ .  
System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser

Schüttelzeit [Wochen]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
1	$639 \pm 246$	$3,2 \cdot 10^3$
2	$3,2 \cdot 10^3$	$(2,41 \pm 1,14) \cdot 10^3$
3	$(2,3 \pm 1,1) \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$



Tab. 3-9 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Blei. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1,1$ .  
System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser

Schüttelzeit [Wochen]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
1	785	906 <sup>+28</sup>
2	926 <sup>+30</sup>	1,1 · 10 <sup>3</sup>
3	1 · 10 <sup>3</sup>	(1,38 <sup>±0,07</sup> ) · 10 <sup>3</sup>
4	(1,02 <sup>±0,07</sup> ) · 10 <sup>3</sup>	(1,28 <sup>±0,11</sup> ) · 10 <sup>3</sup>

Tab. 3-10 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Nickel. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1,1$ .  
System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser

Schüttelzeit [Wochen]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
1	41,4 <sup>+2,3</sup>	50,2 <sup>+2,3</sup>
2	55,2 <sup>+0,3</sup>	70,2 <sup>+0,8</sup>
3	60,1 <sup>+0,8</sup>	79,4 <sup>+2,6</sup>
4	75,0 <sup>+2,7</sup>	90,1 <sup>+2,5</sup>

Tab. 3-11 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Selenit.  
Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1,1$ .  
System: Gestein "Sorptions 4"/Hilswasser

Schüttelzeit [Wochen]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
1	$10,5^{\pm 0,1}$	$19,9^{\pm 0,1}$
2	$9,61^{\pm 0,13}$	$16,2^{\pm 0,1}$
3	$8,51^{\pm 0,58}$	$15,6^{\pm 0,1}$
4	$8,08^{\pm 0,04}$	$14,0^{\pm 1,4}$

Tab. 3-12 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Selenat.  
Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1,1$ .  
System: Gestein "Sorptions 4"/Hilswasser

Schüttelzeit [Wochen]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
1	$0,48^{\pm 0,03}$	$0,48^{\pm 0,06}$
2	$0,50^{\pm 0,08}$	$0,49^{\pm 0,16}$
3	$0,59^{\pm 0,02}$	$0,89^{\pm 0,13}$
4	$0,44^{\pm 0,03}$	$0,38^{\pm 0,03}$

Tab. 3-13 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Molybdän. AAS-Auswertung. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1,1$

System	Schüttelzeit [Wochen]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
"Sorptions 1"/ Söhldewasser	1	0,56	$0,73 \pm 0,07$
	2	$0,65 \pm 0,02$	$1,36 \pm 0,16$
	3	0,64	2,33
	4	$0,57 \pm 0,06$	$2,07 \pm 0,30$
"Sorptions 3"/ Hilswasser	1	0,43	$4,40 \pm 0,71$
	2	$0,63 \pm 0,10$	$0,79 \pm 0,21$
	3	0,58	0,70
	4	$0,75 \pm 0,11$	$1,01 \pm 0,21$

### 3.3.1.3. Einfluß des Volumen-Massen-Verhältnisses

Für den in Gl. 3-2 definierten Verteilungskoeffizienten  $q$

$$q = \frac{m_S}{m_1} \quad (3-2)$$

folgt aus Gl. 2-12

$$q = R_S \cdot \frac{M}{V} \quad (3-3)$$

Da außerdem gilt

$$\frac{m_S}{M} = R_S \cdot \frac{m_1}{V} \hat{=} R_S \cdot c_{Me} \quad (3-4)$$

sollte der Sorptions- $R_S$ -Wert somit vom Massen-Volumen-verhältnis  $M/V$  unabhängig sein, solange die Metallionen-Konzentration  $c_{Me}$  unter einem zur Sättigungs-Sorption führenden Wert liegt.

Im Gegensatz zur Theorie wurde jedoch sowohl bei der Sorption als auch bei der Desorption an einigen Nukliden ein deutlicher Einfluß des  $V/M$ - bzw.  $M/V$ -Verhältnisses auf die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte festgestellt [23]: Die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte werden mit abnehmendem  $V/M$ -Verhältnis kleiner. Insbesondere liegen unter den den geologischen Bedingungen entsprechenden  $V/M$ -Verhältnissen, d.h., bei  $V/M < 1$  ml/g, die niedrigsten  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte vor (zur Deutung s. [24]). Die in den Tabellen 3-14 bis 3-20 zusammengestellten Meßwerte informieren über den Einfluß des  $V/M$ -Verhältnisses auf die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von U-233, Ra-226, Th-228, Ac-227, Pb-210, Ni-63 und Molybdän.

### 3.3.1.3.1. U-233

Tab. 3-14  $V/M$ -Einfluß beim U-233 auf  $R_S/R_D$ -Werte. System "Sorption 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml

$V/M$	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
7	$82 \pm 2$	$77 \pm 8$
2,33	$126 \pm 11$	$207 \pm 32$
1,17	$114 \pm 9$	$188 \pm 74$
0,78	$118 \pm 5$	$173 \pm 74$
0,58	$117 \pm 6$	$190 \pm 17$

Nach den Meßwerten wird die Sorption und Desorption des U-233 im untersuchten System "Sorption 3"/Hilswasser vom V/M-Verhältnis (ab  $V/M < 2,33$ ) nicht beeinflusst.

3.3.1.3.2. Ra-226

Tab. 3-15 V/M-Einfluß beim Ra-226 auf  $R_S/R_D$ -Werte. System "Sorption 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml

V/M	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
7	$3,83 \pm 0,10$	$7,71 \pm 0,96$
2,33	$3,14 \pm 0,04$	$4,17 \pm 0,11$
1,17	2,96	$3,47 \pm 0,01$
0,78	$2,83 \pm 0,02$	$3,27 \pm 0,09$
0,58	$2,69 \pm 0,01$	3,10

Die  $R_S/R_D$ -Werte des Ra-226 nehmen im System "Sorption 3"/Hilswasser mit abnehmendem V/M-Verhältnis geringfügig ab.

3.3.1.3.3. Th-228

Tab. 3-16 V/M-Einfluß beim Th-228 auf  $R_S/R_D$ -Werte. System "Sorption 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml

V/M	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
7	$(1,22 \pm 0,08) \cdot 10^4$	$(1,29 \pm 0,08) \cdot 10^4$

V/M	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
2,33	$(1,17 \pm 0,18) \cdot 10^4$	$(1,26 \pm 0,07) \cdot 10^4$
1,17	$(1,38 \pm 0,17) \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
0,78	$1,25 \cdot 10^4$	$(7,2 \pm 0,7) \cdot 10^3$
0,58	$(1,10 \pm 0,21) \cdot 10^4$	$(5,8 \pm 0,6) \cdot 10^3$

Beim stark sorbierten Th-228 ist kein eindeutiger Einfluß des V/M-Verhältnisses auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte feststellbar.

#### 3.3.1.3.4. Ac-227

Tab. 3-17 V/M-Einfluß beim Ac-227 auf  $R_S/R_D$ -Werte.  
System "Sorption 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage.  
Lösungsvolumen: 7 ml

V/M	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
7	$(1,09 \pm 0,08) \cdot 10^3$	$(1,27 \pm 0,26) \cdot 10^3$
2,33	$4,72 \cdot 10^3$	$> 10^3$
1,17	$3,54 \cdot 10^3$	$> 10^3$
0,78	$(1,97 \pm 0,06) \cdot 10^3$	$> 10^3$
0,58	$1,77 \cdot 10^3$	$> 10^3$

Nach diesen Messungen ist das Sorptionsverhalten des Ac-227 im untersuchten System vom V/M-Verhältnis unabhängig.

3.3.1.3.5. Pb-210

Tab. 3-18 V/M-Einfluß beim Pb-210 auf  $R_S/R_D$ -Werte. System "Sorption 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml

V/M	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
7	$375^{+14}$	$458^{+12}$
2,33	$592^{+26}$	$743^{+78}$
1,17	737	$(1,53^{+0,6}) \cdot 10^3$
0,78	$874^{+33}$	$(1,05^{+0,12}) \cdot 10^3$
0,58	$928^{+76}$	$(1,13^{+0,11}) \cdot 10^3$

Im Gegensatz zu dem an GoHy Gesteins/Wasser-Systemen beobachteten V/M-Effekt deutet sich am Blei im System "Sorption 3"/Hilswasser eine Zunahme der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte mit abnehmendem V/M-Verhältnis an. Möglicherweise wirkt sich hier eine Verschiebung des pH-Werts aus.

3.3.1.3.6. Molybdän

Tab. 3-19 V/M-Einfluß beim Molybdän auf  $R_S/R_D$ -Werte.  
System "Sorptions 1"/Söhldewasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage.  
Lösungsvolumen: 7 ml

V/M	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
7	$0,41 \pm 0,07$	$1,58 \pm 0,25$
2,33	0,33	0,78
1,17	0,36	0,75
0,78	0,35	$0,56 \pm 0,06$
0,58	$0,35 \pm 0,01$	$0,57 \pm 0,07$

Tab. 3-20 V/M-Einfluß beim Molybdän auf  $R_S/R_D$ -Werte.  
System "Sorptions 5"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage.  
Lösungsvolumen: 7 ml

V/M	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
7	$0,35 \pm 0,1$	$1,87 \pm 0,65$
2,33	$0,64 \pm 0,23$	$1,71 \pm 1,1$
1,17	0,54	0,86
0,78	$0,67 \pm 0,13$	$1,15 \pm 0,13$
0,58	$0,71 \pm 0,06$	$1,33 \pm 0,01$



Molybdän zeigt an den geprüften Gesteins/Wassersystemen keinen V/M-Effekt.

### 3.3.1.3.7. Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß an den untersuchten Konrad-Gesteinen im Einklang mit den Gesteinen des Vorhabens Konrad I [13] die Auswirkungen des V/M-Einflusses auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte geringer sind als an Gorleben Sandproben (vgl. [14]).

### 3.3.1.4. Abhängigkeit der $R_S/R_D$ -Werte vom pH-Wert

Die pH-Abhängigkeit des Sorptions- und Desorptionsverhaltens der verschiedenen Radionuklide wurde am System Gestein "Sorptions 4"/Hilswasser untersucht. Hierzu wurden jeweils 6 g Gestein mit 7 ml konditionierter Nuklid-Grundwasserlösung ( $V/M \approx 1,1$ ) 14 Tage zur Ableitung des  $R_S$ -Werts und 7 Tage zur Ableitung des  $R_D$ -Werts geschüttelt. Das Gestein war mit Wasser der bei den Versuchen vorgegebenen pH-Werte konditioniert worden.

#### 3.3.1.4.1. U-233

Tab. 3-21 informiert über den pH-Einfluß der Sorption und Desorption von U-233.

Tab. 3-21 pH-Abhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte von U-233. System "Sorptions 4"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

pH	$c_A^S$ [ng/ml]	$c_E^S$ [ng/ml]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
5	288	4,6	$71,4 \pm 1,5$	$81,8 \pm 1,2$
7	281	3,4	$94,4 \pm 2,7$	$103 \pm 31$

pH	$c_A^S$ [ng/ml]	$c_E^S$ [ng/ml]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
~7,5*			114 <sup>+9</sup>	188 <sup>+50</sup>
9	238	3,3	81,5 <sup>+3,4</sup>	147 <sup>+3</sup>

Anm.: \*) Wasserprobe

Die mit dem pH-Wert zunächst zunehmenden  $R_S/R_D$ -Werte scheinen ab pH > 7,5 wieder abzunehmen. Möglicherweise könnte dies darauf zurückzuführen sein, daß mit zunehmendem pH-Wert verschieden geladene Hydrolyseprodukte bzw. Ionen entstehen (vgl. Tab. 3-4).

### 3.3.1.4.2. Ra-226

Tab. 3-22 enthält die bei verschiedenen pH-Werten gemessenen  $R_S/R_D$ -Werte des Ra-226.

Tab. 3-22 pH-Abhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte von Ra-226. System "Sorption 4"/Hilswasser. V/M  $\approx$  1,1. Doppelbestimmungen.

pH	$c_A^S$ [pg/ml]	$c_E^S$ [pg/ml]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
5	1365	393	2,88 <sup>+0,10</sup>	3,45 <sup>+0,06</sup>
7	1365	396	2,85 <sup>+0,01</sup>	3,36 <sup>+0,06</sup>
9	1365	382	2,99 <sup>+0,06</sup>	3,49 <sup>+0,06</sup>

Nach diesen Ergebnissen bleiben pH-Änderungen im stark salinen Hilswasser ohne Einfluß auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Radium. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß die durch  $Ra^{2+}$ -Ionen austauschbaren  $H_S^+$ -Ionen von  $Na^+$ -Ionen des Hilswassers weitgehend verdrängt wurden.

### 3.3.1.4.3. Th-228

Die Abhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte des Th-228 vom pH-Wert zeigt Tab. 3-23.

Tab. 3-23 pH-Abhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte von Th-228. System "Sorption 4"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

pH	$c_A^S$ [ipm/ml]	$c_E^S$ [ipm/ml]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
5	110968	12,5	$(1,04 \pm 0,06) \cdot 10^4$	$(1,74 \pm 0,16) \cdot 10^4$
7	117178	13,5	$(1,03 \pm 0,16) \cdot 10^4$	$(1,61 \pm 0,13) \cdot 10^4$
9	111542	4,5	$(2,94 \pm 0,46) \cdot 10^4$	$(2,71 \pm 0,76) \cdot 10^4$

Die bei pH = 9 beobachteten größeren  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte dürften auf die in diesem pH-Bereich zunehmend gebildeten polynuklearen Hydrolyseprodukte ( $Th_2(OH)_2^{6+}$  u.a.) zurückgehen.

### 3.3.1.4.4. Ac-227

Aus den Meßwerten der Tab. 3-24 ist zu entnehmen, daß sich Änderungen des pH-Werts im Bereich von  $pH \approx 5 - 7$  im stark salinen Hilswasser auf die großen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte des Actiniums kaum auswirken.

Tab. 3-24 pH-Einfluß auf die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Ac-227. System "Sorption 4"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

pH	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
5	$(4,47 \pm 2,11) \cdot 10^3$	$(3,98 \pm 2,81) \cdot 10^3$
7	$(3,38 \pm 1,0) \cdot 10^3$	$(3,38 \pm 0,95) \cdot 10^3$
9	$(3,00 \pm 1,41) \cdot 10^3$	$(5,00 \pm 1,41) \cdot 10^3$

3.3.1.4.5. Pb-210

In Tab. 3-25 sind die bei verschiedenen pH-Werten gemessenen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Blei wiedergegeben.

Tab. 3-25 pH-Abhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte von Pb-210. System "Sorption 4"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

pH	$c_A^S$ [pg/ml]	$c_E^S$ [pg/ml]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
5	230	0,315	$852 \pm 17$	$(1,18 \pm 0,02) \cdot 10^3$
7	232	0,339	$797 \pm 20$	$(1,04 \pm 0,01) \cdot 10^3$
9	126	0,246	$576 \pm 24$	$860 \pm 22$

Möglicherweise geht die mit zunehmendem pH-Wert beobachtete Abnahme der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte auf ein pH-abhängiges Zusammenwirken von  $Pb^{++}$ -,  $PbOH^+$ - und  $PbCl^+$ -Ionen beim Sorptions- und Desorptionsprozeß zurück.

### 3.3.1.4.6. Ni-63

Tab. 3-26 informiert über die pH-Abhängigkeit der Sorption und Desorption von Ni-63.

Tab. 3-26 pH-Abhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte von Ni-63.  
System "Sorption 4"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$ .  
Doppelbestimmungen

pH	$c_A^S$ [ipm/ml]	$c_E^S$ [ipm/ml]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
5	76041	1040	$84^{+0,7}$	$93^{+4}$
7	76435	1019	$86^{+2}$	$91^{+2}$
9	67521	546	$143^{+8}$	$179^{+6}$

Die mit dem pH-Wert zunehmende Sorption dürfte auf eine mit der Abnahme der  $H_S^+$ -Belegungsdichte verbundene Konzentrationszunahme der Hydrolyseprodukte (wie  $NiOH^+$ ) zurückzuführen sein.

### 3.3.1.4.7. Zusammenfassung

Den Messungen können bei einigen Nukliden mehr oder weniger ausgeprägte Änderungen der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte mit zunehmendem pH-Wert entnommen werden, die auf ein pH-abhängiges Zusammenwirken von unterschiedlichen Hydrolyseprodukten und Änderungen der  $H_S^+$ -Belegungsdichte zurückgehen dürften.

### 3.3.1.5. Einfluß der Nuklidkonzentration

#### 3.3.1.5.1. Uran

Die in Tab. 3-27 angeführten Meßwerte informieren über

den Einfluß der Urankonzentration (U-238 + U-233) auf die am System "Sorptions 3"/Hilswasser gemessenen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte.

Tab. 3-27 Konzentrationsabhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte von Uran (markiert mit U-233). System "Sorptions 3"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen.  $T = 15^0 \text{ C}$ .

Konzentration [mol/l]	$c_A^S$ [ng/ml]	$c_A^E$ [ng/ml]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
$2 \cdot 10^{-7}$	54	1,38	$42,8 \pm 2,3$	$51,1 \pm 1,5$
$10^{-6}$	256	7,75	$37,3 \pm 0,1$	$40,7 \pm 0,08$
$10^{-5}$	258	8,65	$33,6 \pm 2,1$	$36,0 \pm 1,5$
$10^{-4}$	237	10,9	$23,9 \pm 2,0$	$24,1 \pm 2,0$

Die Messungen deuten an, daß  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Uran bereits ab einer Konzentration  $c_u > 10^{-7} \text{ mol/l}$  abnehmen.

### 3.3.1.5.2. Thorium

Aus Tab. 3-28 kann der Einfluß der Thoriumkonzentration (Th-228 + Th-232) auf die am System "Sorptions 3"/Hilswasser gemessenen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte ersehen werden.

Tab. 3-28 Konzentrationsabhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte von Thorium (markiert mit Th-228). System "Sorption 3"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen.

Konzentration [mol/l]	Th-228		$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
	$c_A^S$ [ipm/ml]	$c_A^E$ [ipm/ml]		
$4 \cdot 10^{-11}$	106935	38	$(3,28 \pm 0,12) \cdot 10^3$	$5,67 \cdot 10^3$
$10^{-6}$	124906	51	$(2,86 \pm 0,08) \cdot 10^3$	$(5,25 \pm 1,53) \cdot 10^3$
$10^{-5}$	126357	52	$(2,84 \pm 0,15) \cdot 10^3$	$(4,83 \pm 0,11) \cdot 10^3$
$10^{-4}$	125916	52	$2,82 \cdot 10^3$	$(2,98 \pm 0,35) \cdot 10^3$

Nach den Messungen ist der Übergang zu höheren Th-Konzentrationen ( $c_{Th} > 10^{-10}$ ) nur mit einer geringen Abnahme der  $R_S/R_D$ -Werte verbunden, da wahrscheinlich bereits bei dieser Konzentration die für die Sorption entscheidenden Hydrolyseprodukte entstehen.

### 3.3.1.5.3. Blei

Tab. 3-29 zeigt den Einfluß der Bleikonzentration (Pb-210 + Blei) auf dessen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte im System "Sorption 3"/Hilswasser.

Tab. 3-29 Konzentrationsabhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte von Blei (markiert mit Pb-210). System "Sorptions 3"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen.  $T = 15^{\circ} \text{ C}$

Konzentration [mol/l]	Pb-210		$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
	$c_A^S$ [pg/ml]	$c_A^E$ [pg/ml]		
$7 \cdot 10^{-10}$	181,6	1271,2	$335^{+15}$	$369^{+9}$
$10^{-8}$	189,3	1325,1	$263^{+2,2}$	$313^{+12}$
$10^{-7}$	189,1	1323,7	$260^{+10}$	$306^{+9}$
$10^{-6}$	188,4	1318,8	$245^{+3,9}$	$279^{+15}$

Innerhalb der Meßfehler bleiben die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Blei im untersuchten Konzentrationsbereich weitgehend konstant.

#### 3.3.1.5.4. Nickel

Aus den Meßwerten der Tab. 3-30 kann der Einfluß der Nickelkonzentration (N-63 + Nickel) auf die am System "Sorptions 3"/Hilswasser gemessenen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte abgelesen werden.



Tab. 3-30 Konzentrationsabhängigkeit der  $R_S/R_D$ -Werte von Nickel (markiert mit Ni-63). System "Sorption 3"/Hilswasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen.  $T = 15^0 \text{ C}$

Konzentration [mol/l]	Ni-63		$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
	$c_A^S$ [ipm/ml]	$c_A^E$ [ipm/ml]		
$10^{-6}$	147055	8175	$19,8 \pm 0,8$	$22,6 \pm 0,8$
$10^{-5}$	147240	10434	$15,3 \pm 0,3$	$17,2 \pm 0,3$
$10^{-4}$	147476	12782	$12,3 \pm 0,2$	$14,4 \pm 0,1$
$10^{-3}$	147519	22933	6,34	$8,6 \pm 0,08$

Nach den Messungen nehmen die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Nickel etwa ab  $c_{Ni} > 10^{-4} \text{ mol/l}$  ab.

### 3.3.1.5.5. Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Uran ab  $c > 10^{-7} \text{ mol/l}$  und von Nickel ab  $c > 10^{-4} \text{ mol/l}$  abnehmen. Die  $R_S/R_D$ -Werte von Blei sind zwischen  $7 \cdot 10^{-10}$  und  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  und die Werte von Thorium zwischen  $4 \cdot 10^{-11}$  und  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$  konstant (vgl. hierzu Abschnitt 3.3.3.).

### 3.3.1.6. Einfluß der NaCl-Konzentration

#### 3.3.1.6.1. Uran

Das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Uran wird durch NaCl deutlich beeinflusst, wie die in Tab. 3-31 zusammengestellten Meßwerte zeigen: Die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte nehmen eventuell aufgrund von Verdrängungseffekten oder Bildung von Chlorokomplexen ab.

Tab. 3-31 Einfluß von NaCl auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Uran-233 am System Sorption 1/Söhldewasser. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1$ .

NaCl-Konzentration [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	23,2	24,8 $\pm$ 0,2
0,1	16,9 $\pm$ 0,3	16,9 $\pm$ 0,4
0,5	10,4 $\pm$ 0,1	10,3 $\pm$ 0,6
1,0	6,73	6,03 $\pm$ 0,9
4	3,59	3,84

### 3.3.1.6.2. Radium

Beim Radium nehmen die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte mit zunehmendem NaCl-Gehalt der Wasserprobe ebenfalls merklich ab (vgl. Tab. 3-32). Dieses Ergebnis deutet an, daß bei der Sorption und Desorption der  $Ra^{++}$ -Ionen im untersuchten Wasser/Gesteins-System ein Ionenaustausch eine Rolle spielen kann.

Tab. 3-32 Einfluß von NaCl auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Radium-226 am System Sorption 1/Söhldewasser. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1$ .

NaCl-Konzentration [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	113 $\pm$ 0,6	127 $\pm$ 3
0,1	30,2 $\pm$ 1,1	30,0 $\pm$ 0,6
0,5	7,83 $\pm$ 0,10	9,21 $\pm$ 0,61

NaCl-Konzentration [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
1,0	$4,42^{\pm 0,11}$	$5,85^{\pm 0,11}$
4,0	$1,94^{\pm 0,30}$	$2,88^{\pm 0,76}$

### 3.3.1.6.3. Thorium

Auch beim Thorium wird am untersuchten Wasser/Gesteins-System eine geringe Abnahme der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte mit zunehmender NaCl-Konzentration beobachtet, wie die Meßwerte der Tab. 3-33 zeigen.

Tab. 3-33 Einfluß von NaCl auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Thorium-228 am System Sorption 1/Söhldewasser. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1$

NaCl-Konzentration [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	547	679
0,1	465	$590^{\pm 9}$
0,5	$295^{\pm 5}$	$352^{\pm 7}$
1,0	$227^{\pm 7}$	$268^{\pm 9}$
4,0	$157^{\pm 6}$	$200^{\pm 1}$

3.3.1.6.4. Actinium

Am Actinium scheint sich ein zunehmender NaCl-Gehalt der Grundwasserlösung nur bei Konzentrationen von 0,1 - 0,5 mol/l auf das Sorptionsverhalten auszuwirken (vgl. Tab. 3-34).

Tab. 3-34 Einfluß von NaCl auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Actinium am System Sorption 1/Söhldewasser. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1$

NaCl-Konzentration [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	363 <sup>±</sup> 119	651 <sup>±</sup> 132
0,1	187 <sup>±</sup> 22	437 <sup>±</sup> 168
0,5	187 <sup>±</sup> 22	324 <sup>±</sup> 66
1,0	213	371
4,0	326 <sup>±</sup> 66	278

3.3.1.6.5. Blei

Die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Blei nehmen ab einer NaCl-Konzentration von 4 mol/l ab (vgl. Tab. 3-35). Diese Abnahme der  $R_S/R_D$ -Werte könnte eventuell auf die Bildung von  $PbCl_3^-$ - oder  $PbCl^+$ -Komplexen zurückgehen, die am Gestein schwächer als  $Pb(aq)^{2+}$  oder  $PbOH^+$  sorbiert werden.

Tab. 3-35 Einfluß von NaCl auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Blei-210 am System Sorption 1/Söhldewasser. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1$

NaCl-Konzentration [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	$(2,1^{+0,1}) \cdot 10^3$	$(5,7^{+1,0}) \cdot 10^3$
0,1	$3,27 \cdot 10^3$	$6,55 \cdot 10^3$
0,5	$6,55 \cdot 10^3$	$6,55 \cdot 10^3$
1,0	$(4,9^{+2,3}) \cdot 10^3$	$(4,9^{+2,3}) \cdot 10^3$
4,0	$166^{+6}$	$220^{+28}$

### 3.3.1.6.6. Nickel

NaCl bewirkt am Nickel nur eine geringe Abnahme der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte (vgl. Tab. 3-36).

Tab. 3-36 Einfluß von NaCl auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Nickel-63 am System Sorption 1/Söhldewasser. Doppelbestimmungen.  $V/M \approx 1$

NaCl-Konzentration [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	$22,27^{+0,01}$	$53,43^{+1,97}$
0,1	$18,39^{+0,60}$	$42,01^{+1,15}$
0,5	$14,80^{+0,01}$	$37,01^{+0,17}$
1,0	$14,12^{+0,02}$	$34,63^{+1,18}$
4,0	$11,93^{+0,13}$	$29,23^{+0,02}$

### 3.3.1.6.7. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann den Ergebnissen entnommen werden, daß die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Uran, Radium, Thorium, Blei und Nickel mit zunehmendem NaCl-Gehalt der Grundwasserlösungen abnehmen. Mit ähnlichen Auswirkungen ist auch beim Übergang von schwach salinaren zu stark salinaren Grundwasserlösungen zu rechnen. Wahrscheinlich wirken Verdrängungseffekte und Komplexbildungsvorgänge beim Zustandekommen des NaCl-Effekts zusammen.

### 3.3.1.7. Einfluß eines $\text{NaHCO}_3$ -Zusatzes

#### 3.3.1.7.1. Uran, Thorium, Blei und Nickel

Messungen über den Einfluß eines zunehmenden  $\text{NaHCO}_3$ -Gehalts der Grundwasserlösungen ließen am Uran, Thorium, Blei und Nickel eine Abnahme der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte erkennen (vgl. hierzu die Tab. 3-37 bis 3-40). Wahrscheinlich dürften diese Änderungen auf die Bildung schwach sorbierter Karbonatkomplexe (wie z.B.  $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ) bzw. auf Verdrängungseffekte zurückgehen.

Tab. 3-37 Einfluß von  $\text{NaHCO}_3$  auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Uran-233 am System Sorption 1/Söhldewasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

$\text{NaHCO}_3$ [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	23,2	24,8 $\pm$ 0,2
0,01	19,1 $\pm$ 1,1	17,6 $\pm$ 1,5
0,1	0,50 $\pm$ 0,11	0,30 $\pm$ 0,15
0,5	0,22 $\pm$ 0,01	nicht meßbar
1,0	0,22 $\pm$ 0,01	nicht meßbar

Tab. 3-38 Einfluß von  $\text{NaHCO}_3$  auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Thorium-228 am System Sorption 1/Söhldewasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen.

$\text{NaHCO}_3$ [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	547	679
0,01	$489 \pm 20$	$707 \pm 14$
0,1	$55,2 \pm 1,1$	$137 \pm 1$
0,5	$38,3 \pm 1,5$	$174 \pm 3$
1,0	$23,1 \pm 1,7$	$55,4 \pm 0,9$

Tab. 3-39 Einfluß von  $\text{NaHCO}_3$  auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Blei-210 am System Sorption 1/Söhldewasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

$\text{NaHCO}_3$ [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(5,7 \pm 1,0) \cdot 10^3$
0,01	$(2,7 \pm 0,7) \cdot 10^3$	$6,55 \cdot 10^3$
0,1	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$6,55 \cdot 10^3$
0,5	$624 \pm 42$	$1,09 \cdot 10^3$
1,0	$317 \pm 64$	$435 \pm 40$

Tab. 3-40 Einfluß von  $\text{NaHCO}_3$  auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Nickel-63 am System Sorption 1/Söhldewasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

$\text{NaHCO}_3$ [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	$22,27^{+0,01}$	$53,43^{+1,97}$
0,01	$24,06^{+0,52}$	$79,7^{+4,2}$
0,1	$21,77^{+0,63}$	$71,6^{+0,1}$
0,5	$18,38^{+0,57}$	$44,9^{+1,0}$
1	$14,62^{+0,21}$	$27,21^{+0,23}$

### 3.3.1.7.2. Radium und Actinium

Wie die Ergebnisse der Tab. 3-41 und 3-42 zeigen, werden die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Radium und Actinium durch  $\text{NaHCO}_3$  nicht beeinflusst.

Tab. 3-41 Einfluß von  $\text{NaHCO}_3$  auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Radium-226 am System Sorption 1/Söhldewasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

$\text{NaHCO}_3$ [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	$113^{+0,6}$	$127^{+3}$
0,01	$168^{+2}$	$185^{+3}$
0,1	$258^{+12}$	$257^{+33}$
0,5	209	$205^{+11}$
1,0	$134^{+10}$	$130^{+8}$



Tab. 3-42 Einfluß von  $\text{NaHCO}_3$  auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Actinium-227 am System Sorption 1/ Söhldewasser.  $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

$\text{NaHCO}_3$ [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	$368^{+119}$	$651^{+132}$
0,01	$410^{+53}$	745
0,1	373	$595^{+211}$
0,5	$251^{+39}$	$464^{+9}$
1,0	$179^{+10}$	$407^{+52}$

### 3.3.1.8. Einfluß des Komplexbildners EDTA

#### 3.3.1.8.1. Radium

Die in [13] besprochenen Ergebnisse ließen erkennen, daß Komplexbildner, wie Äthylendiamintetraacetat (EDTA), das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Radium nicht beeinflussen.

#### 3.3.1.8.2. Uran

Die in Tab. 3-43 wiedergegebenen Meßwerte zeigen, daß die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Uran ab einer EDTA-Konzentration von  $10^{-3}$  mol/l etwas kleiner werden.

Tab. 3-43 EDTA-Einfluß auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von U-233.  
 $V/M \approx 1$ . System Sorption 1/Söhldewasser.  
 Doppelbestimmungen

EDTA [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	35,3 <sup>+0,4</sup>	38,4 <sup>+0,01</sup>
10 <sup>-4</sup>	32,2	34,0 <sup>+0,4</sup>
10 <sup>-3</sup>	19,6 <sup>+0,2</sup>	20,2 <sup>+0,4</sup>
10 <sup>-2</sup>	16,1 <sup>+0,4</sup>	21,2 <sup>+0,7</sup>

### 3.3.1.8.3. Thorium

Über die Auswirkungen eines EDTA-Zusatzes auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Th-228 informieren die Meßwerte der Tab. 3-44.

Tab. 3-44 EDTA-Einfluß auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Th-228.  $V/M \approx 1$ . System Sorption 1/Söhldewasser. Doppelbestimmungen

EDTA [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	793	(1,06 <sup>+0,04</sup> ) · 10 <sup>3</sup>
10 <sup>-4</sup>	578	878 <sup>+42</sup>
10 <sup>-3</sup>	326	471
10 <sup>-2</sup>	165 <sup>+4</sup>	183

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Thorium im Einklang mit der Neigung des Th(IV) zur Bildung stabiler EDTA-Komplexe ab einer EDTA-Konzentration von 10<sup>-4</sup> mol/l abnehmen.

3.3.1.8.4. Actinium

Die in Tab. 3-45 zusammengestellten  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte bestätigen frühere Ergebnisse [13], die eine Abnahme der  $R_S/R_D$ -Werte von Ac-227 mit zunehmender EDTA-Konzentration (ab  $10^{-4}$  mol/l) ergaben.

Tab. 3-45 EDTA-Einfluß auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Ac-227.  $V/M \approx 1$ . System Sorption 1/Söhlde-  
wasser. Doppelbestimmungen

EDTA [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	$1,3 \cdot 10^3$	$> 2 \cdot 10^3$
$10^{-5}$	$558 \pm 158$	$(1,0 \pm 0,4) \cdot 10^3$
$10^{-4}$	$419 \pm 84$	718
$10^{-3}$	$192 \pm 54$	$302 \pm 53$

3.3.1.8.5. Blei

Nach den Ergebnissen der Tab. 3-46 kann Pb(II) durch EDTA (schon ab  $c < 10^{-5}$  mol/l) sehr beweglich werden.

Tab. 3-46 EDTA-Einfluß auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von  
Pb-210.  $V/M \approx 1$ . System Sorption 1/Söhlde-  
wasser. Doppelbestimmungen

EDTA [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	$4,4 \cdot 10^3$	$(1,4 \pm 1) \cdot 10^3$
$10^{-5}$	$12,17 \pm 0,14$	$12,23 \pm 0,16$
$10^{-4}$	1,58	$2,23 \pm 0,1$
$10^{-3}$	$0,94 \pm 0,02$	$1,54 \pm 0,1$

### 3.3.1.8.6. Nickel

Der Einfluß von EDTA auf das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Ni-63 kann den Meßwerten der Tab. 3-47 entnommen werden.

Tab. 3-47 EDTA-Einfluß auf  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Ni-63.  
V/M  $\approx$  1,1. System Sorption 1/Söhldewasser.  
Doppelbestimmungen

EDTA [mol/l]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
-	44,9 $\pm$ 0,5	91,9 $\pm$ 1,3
10 $^{-5}$	24,5 $\pm$ 0,2	40,1 $\pm$ 0,5
10 $^{-4}$	5,15 $\pm$ 0,12	8,0 $\pm$ 0,03
10 $^{-3}$	1,47 $\pm$ 0,19	2,72 $\pm$ 0,12

Nach diesen Ergebnissen muß für Nickel mit einer starken Abnahme der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte durch EDTA gerechnet werden.

### 3.3.1.8.7. Zusammenfassung

Zusammenfassend ist festzustellen, daß EDTA eine Abnahme der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Blei, Nickel, Actinium, Thorium und Uran bewirkt. Beim Blei und Nickel sind die Einflüsse eines EDTA-Einflusses bereits ab einer EDTA-Konzentration von 10 $^{-5}$  mol/l zu erkennen.

### 3.3.1.9. Einfluß von Detergentien

Im Nachtrag zum Bericht [13] informieren die Meßwerte der Tab. 3-48 über den Einfluß des als Modellsubstanz gewählten Tensids 1-Alkylbenzolsulfonat (LAS/Maranilsäure) auf die  $R_S/R_D$ -Werte von Thorium.

Tab. 3-48 Maranilsäure-Einfluß auf die  $R_S$ - und  $R_D$ -  
Werte von Th-228.  
Gestein u/m Cenoman. Doppelbestimmungen.  
M = 6 g. V = 7 ml. Maranilgehalt: 1 mg/ml

Wasser	Maranil- säure- Zusatz	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
Söhlde	-	$> 10^3$	$> 10^3$
	+	$(1,78 \pm 0,04) \cdot 10^3$	$(2,05 \pm 0,06) \cdot 10^3$
Strecke 670	-	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$
	+	$(1,67 \pm 0,52) \cdot 10^3$	$(2,98 \pm 0,41) \cdot 10^3$

Nach diesen Messungen werden die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Thorium durch Maranilsäure nicht beeinflußt.

### 3.3.1.10. Temperatureinfluß

Im Vorhaben Konrad I [13] durchgeführte Messungen der Temperaturabhängigkeit der Nuklide U-233, Ra-226, Ac-227, Pb-210 und Ni-63 ließen u.a. erkennen,

- daß am System Erzkalke/Wasser Strecke 670 (stark mineralisiert) die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte mit zunehmender Temperatur mehr oder weniger stark zunehmen
- daß am System Rhotomagensis Pläner/Söhldewasser, d.h. im schwach mineralisiertem Grundwasser, die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte von Ni-63 mit zunehmender Temperatur abnehmen.

Zur Klärung einer eventuellen kinetischen Ursache dieses Temperatureffekts schien es notwendig, den zeitlichen Verlauf der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte bei verschiedenen Temperaturen zu messen. Die mit Ni-63 am System Fladentonstein/Wasser

Strecke 670 erhaltenen Ergebnisse, d.h., die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Auftragungen von  $R_S$  gegen die Schüttelzeit, sind in Abb. 3-4 dargestellt. Die entsprechenden Auftragungen des Desorptionskoeffizienten  $R_D$  ergeben den gleichen Zusammenhang.

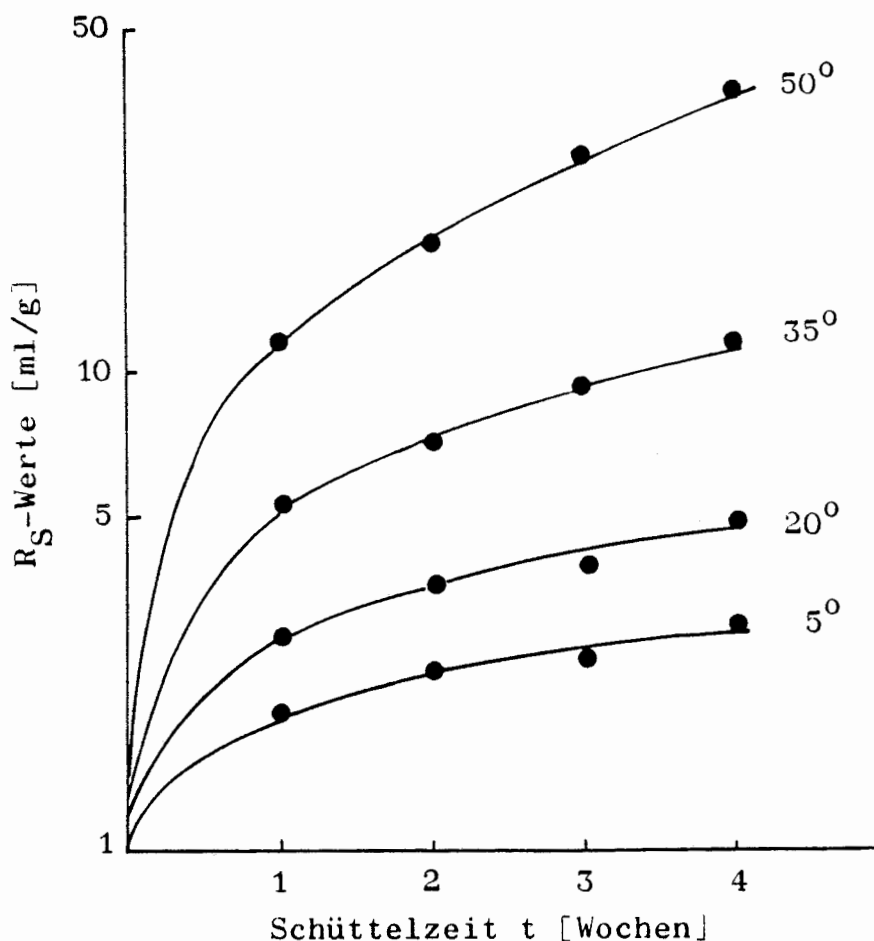


Abb. 3-4 Einfluß der Schüttelzeit auf den Temperaturverlauf des Sorptionskoeffizienten von Ni-63 im System Fladentonstein/Wasser Strecke 670.  $V/M \approx 1,1$ .

Die Messungen zeigen somit, daß die Zunahme der Sorptions- und Desorptionskoeffizienten mit der Temperatur von der Schüttelzeit unabhängig ist. Eine kinetische Deutung des Temperatureffekts scheidet deshalb aus. Es muß jedoch offen bleiben, welcher endotherme Prozeß für die Temperatur-

abhängigkeit der Sorption in stark salinen Grundwasserlösungen verantwortlich zeichnet.

### 3.3.2. Löslichkeit

#### 3.3.2.1. Vorbemerkung

In Verbindung mit den maximal erwarteten Massenkonzentrationen und den von Gesteinsproben sorbierbaren Sättigungskonzentrationen kommt der Löslichkeit der untersuchten Radioelemente große Bedeutung zu. Durch zum Teil fehlende bzw. ungenaue Angaben sind bei einigen Nukliden die Aussagen über deren Löslichkeit jedoch noch unsicher. Diese Einschränkung sollte bei den im folgenden wiedergegebenen Daten berücksichtigt werden.

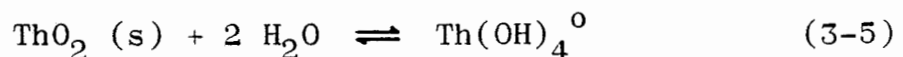
#### 3.3.2.2. Daten

##### 3.3.2.2.1. Uran

Für Uran kann nach ALLARD [25] als löslichkeitslimitierende Phase  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  (s) angenommen werden. Mit dem für  $\text{pH} = 6 - 7$  abgeschätzten Löslichkeitsprodukt  $\text{pK}_L \approx 21$  folgt deshalb für die maximal als  $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0$  gelöste Urankonzentration ein Wert von etwa  $10^{-5}$  mol/l.

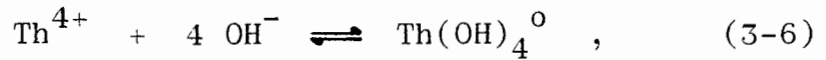
##### 3.3.2.2.2. Thorium

Für Thorium kann nach SCHWEINGRUBER [26] als löslichkeitslimitierende Phase  $\text{ThO}_2$  (s) und als wichtigste gelöste Th-Spezies  $\text{Th}(\text{OH})_4^0$  angenommen werden. Die löslichkeitsbestimmende Reaktion



ist dabei unabhängig vom pH-Wert. Für die Bildung von  $\text{Th}(\text{OH})_4^0$  gilt jedoch trotz eines komplizierten Reaktions-

verlaufs



so daß mit dem von ALLARD [25] angegebenen Löslichkeitsprodukt  $\text{pK}_L > 47$  Abschätzungen der maximal gelösten Th-Konzentrationen mittels Gleichung 3-7 möglich werden.

$$\log c_{\text{Th}^{4+}} = 4 (14 - \text{pH}) - \text{pK}_L \quad (3-7)$$

Beispielsweise folgt nach Gleichung 3-7 bei  $\text{pH} = 3$  eine maximal gelöste Th-Konzentration von  $c \approx 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l und bei  $\text{pH} = 4,5$   $c \approx 1 \cdot 10^{-9}$  mol/l, so daß beispielsweise die mit Erhöhung des pH-Werts beobachtete sprunghafte Zunahme der  $R_S$ -Werte in [15] verständlich wird. Eine Löslichkeit von  $5 \cdot 10^{-7}$  mol/l kann als oberer Grenzwert diskutiert werden.

### 3.3.2.2.3. Blei

Beim Blei dürfte die mit  $\text{Pb}(\text{OH})_2^0$  im Gleichgewicht stehende löslichkeitslimitierende Phase  $\text{PbO} (s)$  diskutierbar sein. Da für das Löslichkeitsprodukt des Hydroxids ein Wert von  $\text{pK}_L = 15,6$  diskutiert wird, folgt für die vom pH-Wert abhängige gelöste Blei-Konzentration

$$\log c_{\text{Pb}^{2+}} = 2 (14 - \text{pH}) - 15,6. \quad (3-8)$$

In Abb. 3-5 ist dieser Zusammenhang wiedergegeben.



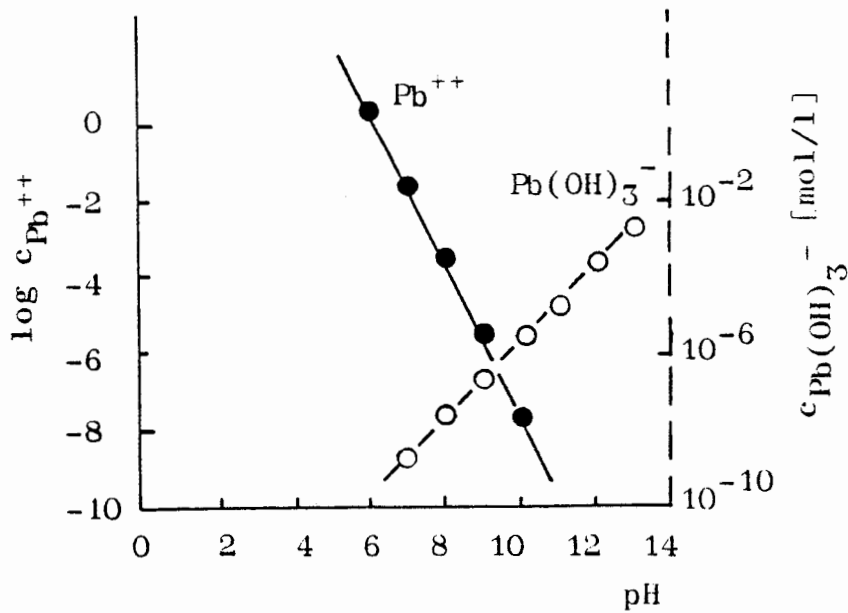
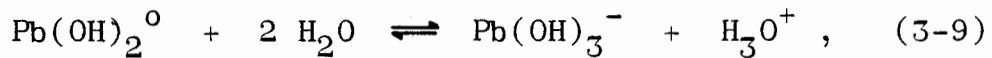


Abb. 3-5 Diagramm zur  $Pb(OH)_2^0$ -Bildung und Hydroxokomplexbildung (mit  $pK_L = 15,6$ ).

Man erkennt aus dem Diagramm, daß die bei den Batchversuchen eingesetzte  $^{210}Pb$ -Konzentration von  $c < 10^{-10}$  mol/l bei  $pH = 6-8$  zur Bildung von  $Pb(OH)_2^0$  nicht ausreicht. Beim Sorptionsprozeß dürfte somit nicht die  $Pb(OH)_2^0$ -Spezies eine Rolle spielen. Hydrolyseprodukte, wie  $PbOH^+$ ,  $Pb(OH)^{3+}$  usw., dürften entscheidend sein. Da mit zunehmendem pH-Wert eine Hydroxokomplexbildung beim Blei möglich ist,



für die die Gleichgewichtskonstante  $pK_S \approx 15,7$  gilt, wurden die bei gegebenen pH-Werten eingestellten Komplexkonzentrationen in das Diagramm mit eingetragen. Zur Berechnung wurde dabei Gleichung 3-10 herangezogen.

$$\log c_{Pb(OH)_3^-} = pH - pK_S \quad (3-10)$$

3.3.2.2.4. Actinium

Nach dem für  $\text{Ac}(\text{OH})_3$  in [27] angegebenen Löslichkeitsprodukt  $L = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ [mol}^4/\text{l}^4]$  folgt nach Gl. 3-11 und 3-12

$$L = [\text{Ac}^{3+}] [\text{OH}^-]^3 = 9 \cdot c^4 \quad (3-11)$$

$$[\text{Ac}^{3+}] \approx c \quad \text{und} \quad c = \sqrt[4]{L/9} \quad (3-12)$$

eine Löslichkeit von  $[\text{Ac}^{3+}] = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ .

Unter Berücksichtigung der pH-Abhängigkeit wird das in Abb. 3-6 wiedergegebene Löslichkeitsdiagramm mittels Gl. 3-13 erhalten:

$$\log c_{\text{Ac}^{3+}} = 3 (14 - \text{pH}) - 18,49 \quad (3-13)$$

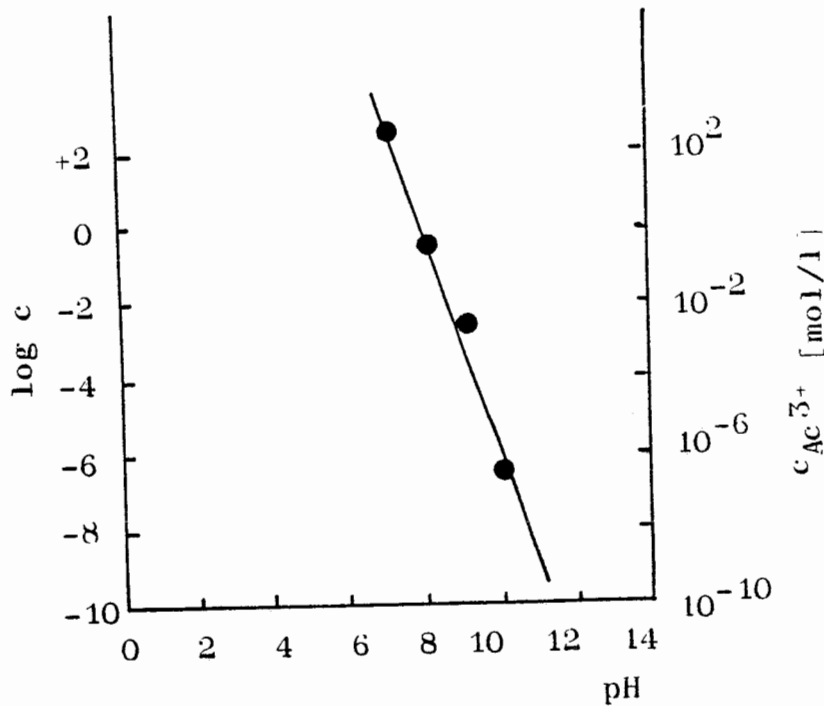


Abb. 3-6 Diagramm zur  $\text{Ac}(\text{OH})_3$ -Bildung (mit  $\text{p}K_L = 18,49$ ).

Das Löslichkeitsdiagramm zeigt, daß analog zum Blei die bei den Versuchen eingesetzte  $^{227}\text{Ac}$ -Konzentration von  $c \approx 10^{-10}$  mol/l zur Bildung von  $\text{Ac}(\text{OH})_3$  nicht ausreicht. Bei den Sorptionsprozessen dürften somit Hydrolyseprodukte, wie  $\text{AcOH}^{2+}$  oder  $\text{Ac}(\text{OH})_2^+$ , an Stelle von  $\text{Ac}(\text{OH})_3$  die entscheidende Rolle spielen.

### 3.3.2.2.5. Nickel

Für  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  wird ein Löslichkeitsprodukt von  $L = 1,5 \cdot 10^{-14}$  ( $\text{pK}_L = 13,8$ ) diskutiert. Die bei bestimmten pH-Werten eingestellten Löslichkeiten können somit nach Gl. 3-14 berechnet werden:

$$\log c_{\text{Ni}^{2+}} = 2 (14 - \text{pH}) - 13,8 \quad (3-14)$$

Beispielsweise folgt für  $\text{pH} = 8$  eine Löslichkeit von  $c_{\text{Ni}^{2+}} = 1,58 \cdot 10^{-2}$  mol/l. Bei der eingesetzten Nickelkonzentration von  $c \approx 10^{-6} - 10^{-7}$  mol/l bedeutet dies, daß Ni-63 nicht in Form von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sondern in Form von Hydrolyseprodukten, wie z.B.  $\text{NiOH}^+$ , sorbiert werden dürfte. Außerdem liegt die für Nickel diskutierte Massenkonzentration ( $6,5 \cdot 10^{-7}$  mol/l) nach Gl. 3-15

$$\text{pH} = \frac{2 \cdot 14 - 13,8 - \log (6,5 \cdot 10^{-7})}{2} \quad (3-15)$$

bis  $\text{pH} = 10$  unter der Löslichkeitsgrenze.

### 3.3.2.2.6. Radium

Für Radium dürfte in den vorliegenden Wasserproben nach [28] eine Löslichkeit von etwa  $1 \times 10^{-7}$  mol/l anzunehmen sein.

### 3.3.3. Prüfung der Möglichkeit einer Sorptionsbeschreibung mittels Langmuir-Isotherme

#### 3.3.3.1. Grundlagen

Im Fall der Anwendbarkeit des Langmuir-Konzepts auf das Sorptionsverhalten von Nukliden in Sediment/Wasser-Systemen sollte erwartet werden, daß Auftragungen der Sorptionskonzentrationen  $c_{ad}$  [mol/g] gegen die Gleichgewichtskonzentrationen  $c_L$  [mol/ml] einen der Isothermengleichung (Gl. 3-16) entsprechenden Verlauf zeigen.

$$c_{ad} = \frac{k_1 \cdot b_{max} \cdot c_L}{1 + k_1 \cdot c_L} \quad (3-16)$$

In Gl. 3-16 entsprechen:

$b_{max}$	=	Adsorptionskapazität	[mol/g]
$c_L$	=	Gleichgewichtskonzentration	[mol/ml]
$c_{ad}$	=	Adsorptionsmenge pro g	[mol/g]
$k_1$	=	Konstante (rel.- Maß der Bindungsstärke)	

Die Bedeutung der Gleichung 3-16 liegt darin,

- daß sich für bestimmte Konzentrationsbereiche als Näherungen ergeben

$$c_{ad} \approx b_{max} \quad \text{bei} \quad c_{ad} \gg b_{max} \quad (3-17)$$

$$c_{ad} = (k_1 \cdot b_{max}) \cdot c_L \quad \text{bei} \quad c_{ad} \ll b_{max} \quad (3-18)$$

(d.h., Freundlichsche Isotherme)

- daß sich aus Auftragungen von  $c_L/c_{ad}$  gegen  $c_L$  in dem von den Grenzbedingungen der Gl. 3-17 und 3-18 entfernt liegenden Bereich gemäß Gl. 3-19

$$\frac{c_L}{c_{ad}} = \frac{1}{k_1 \cdot b_{max}} + \frac{1}{b_{max}} \cdot c_L \quad (3-19)$$

die Kenngrößen  $b_{max}$  und  $k_1$  ableiten lassen sollten.

### 3.3.3.2. Auswertungsbeispiel

Obwohl im Rahmen der Untersuchungen bisher nur wenige Messungen vorliegen, die eine Prüfung des Langmuir-Konzepts erlauben, wurden einige Versuche hinsichtlich einer Langmuirschen Anpassung getestet. Als Auswertungsbeispiel sei auf die in Tab. 3-49 zusammengestellten Meßwerte der  $^{63}\text{Ni}$ -Sorption am System Cenoman/Söhldewasser verwiesen.

Tab. 3-49 Sorption von Ni-63 im System Cenoman/Söhlde-  
wasser.  $V/M \approx 1,1$ . BET =  $14 \text{ m}^2/\text{g}$

$c_L$ [mol/ml]	$c_{ad}$ [mol/g]	$R_S$ [ml/g]	Anmerkung
$7,24 \cdot 10^{-10}$	$4,99 \cdot 10^{-8}$	$70^{\pm 10}$	
$6,87 \cdot 10^{-9}$	$4,93 \cdot 10^{-7}$	$71^{\pm 1}$	
$7,24 \cdot 10^{-8}$	$5,87 \cdot 10^{-6}$	$81^{\pm 2}$	für $c_L/c_{ad}$ -Ausw.
$1,54 \cdot 10^{-7}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$74^{\pm 1}$	für $c_L/c_{ad}$ -Ausw.
$1,69 \cdot 10^{-6}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$67^{\pm 0,5}$	für $c_L/c_{ad}$ -Ausw.

Die zur Berechnung der Kenngrößen  $b_{max}$  und  $k_1$  aus einigen Meßwerten abgeleitete Auftragung von  $c_L/c_{ad}$  gegen  $c_L$  stellt Abb. 3-7 dar.

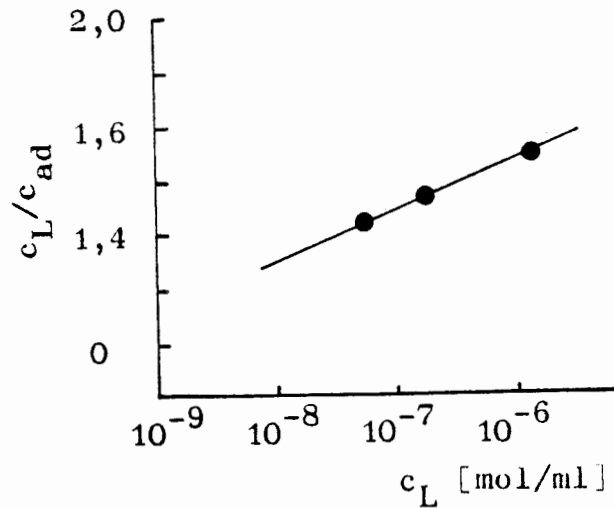


Abb. 3-7 Auftragung von  $c_L/c_{ad}$  gegen  $c_L$  für die Ni-Adsorption im System Cenoman/Söhldewasser.

Aus der Auftragung folgen als Kenngrößen

- $b_{max} = 7,4 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]
- $k_1 = 1,03 \cdot 10^5$ .

D.h., für die Adsorptionsisotherme des Systems Ni/Cenoman/Söhldewasser gilt

$$c_{ad} = \frac{76,22 \cdot c_L}{1 + 1,03 \cdot 10^5 \cdot c_L} \quad (3-20)$$

Abbildung 3-8 zeigt die nach Gleichung 3-20 berechnete Adsorptionsisotherme. Man erkennt,

- daß die Meßwerte gut mit den Rechenwerten übereinstimmen und
- daß ab einer Nickel-Gleichgewichtskonzentration von etwa  $c_L \approx 10^{-4}$  mol/ml mit einer Sättigung der Sedimentprobe Cenoman an Nickel im Söhldewasser gerechnet werden kann.

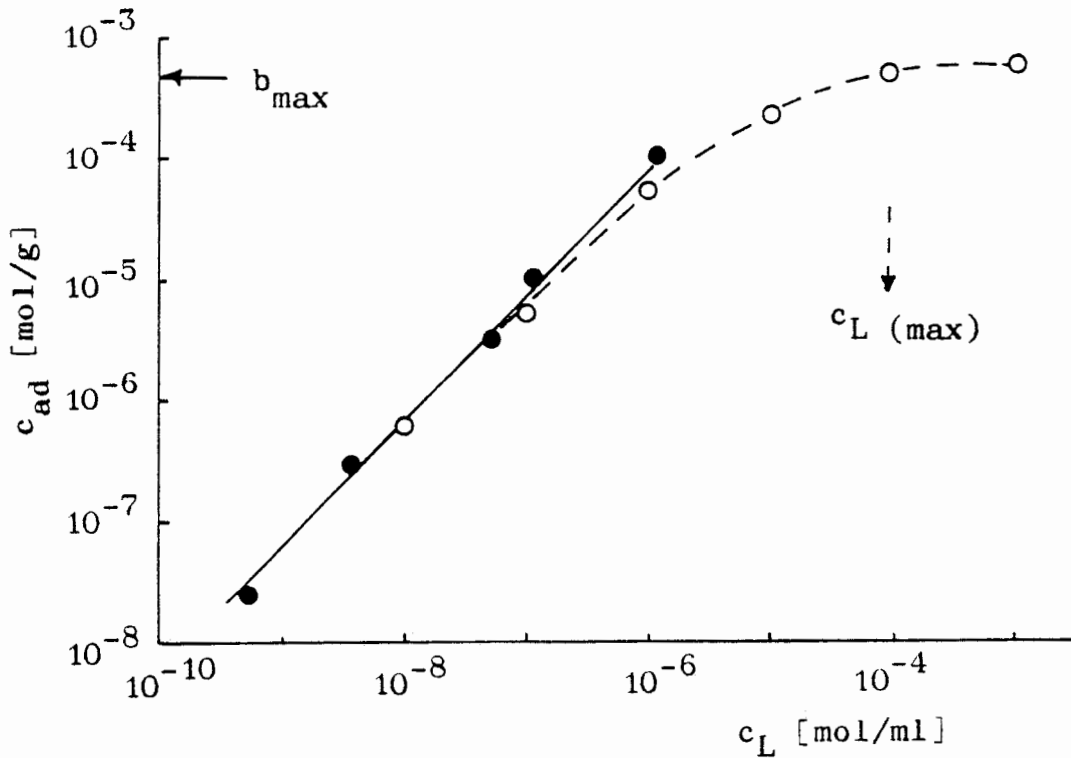


Abb. 3-8 Adsorptionsisotherme für Nickel im System Cenoman/Söhldewasser.

Kenngrößen:  $b_{max} = 7,4 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  
 $k_1 = 1,03 \cdot 10^5$

● Meßwerte    ○ Rechenwerte (Gl. 3-20).

### 3.3.3.3. Anmerkungen

Im Zusammenhang mit der Ableitung der Langmuir-Kenngrößen darf nicht übersehen werden, daß aus den Sorptions- bzw. Desorptionsmessungen bisher nur wenige  $c_L/c_{ad}$ -Meßdaten zur Verfügung stehen. Eine genaue Bestimmung der Langmuir-Koeffizienten setzt aber eine größere Anzahl von  $c_L$ - und  $c_{ad}$ -Meßwerten in einem zwischen den Grenzbedingungen der Gleichungen 3-17 und 3-18 liegenden Bereich voraus.

D.h., die Aussagekraft der bisherigen Beispiele ist sehr eingeschränkt. Trotzdem scheinen die für die Ni-Sorption an Konrad-Gesteinen ableitbaren  $b_{\max}$ - und  $k_1$ -Werte für die Sorptionsbeschreibung brauchbar zu sein: Nach den Kenngrößen ist erst ab einer Ni-Konzentration von  $c > 10^{-4}$  mol/l mit einer Sorptionssättigung der Konrad-Gesteine zu rechnen, so daß  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte bis zu dieser Konzentration konstant bleiben sollten. Vgl. hierzu Tab. 3-30 und das weitere, im folgenden angegebene Berechnungsbeispiel für das System Nickel/Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670.

Tab. 3-50 Sorption von Ni-63 im System Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670.  $V/M \approx 1,1$ .

BET = 32,9 m<sup>2</sup>/g.

Anmerkung:  $c_L$  und  $c_{ad}$  sind Mittelwerte aus Sorptions-/Desorptionsmessungen

$c_L$ [mol/ml]	$c_{ad}$ [mol/g]	$R_S/R_D$ [ml/g]	Anmerkung
$2,14 \cdot 10^{-8}$	$9,5 \cdot 10^{-7}$	40/53	
$1,75 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-6}$	42/57	für $c_L/c_{ad}$ -Ausw.
$2,28 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	42/58	für $c_L/c_{ad}$ -Ausw.
$3,12 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	31/42	für $c_L/c_{ad}$ -Ausw.



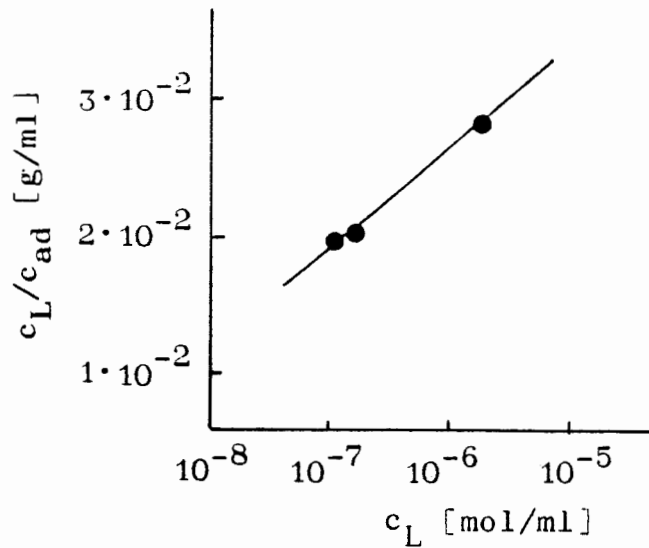


Abb. 3-9 Auftragung von  $c_L/c_{ad}$  gegen  $c_L$  für die Ni-Adsorption im System Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670.

Aus der Auftragung deuten sich als Kenngrößen an:

- $b_{max} = 3,5 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]
- $k_1 = 1,28 \cdot 10^5$ .

Für die Adsorptionsisotherme des Systems Ni/Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670 gilt somit näherungsweise

$$c_{ad} = \frac{44,80 \cdot c_L}{1 + 1,28 \cdot 10^5 \cdot c_L} \quad (3-21)$$

Abb. 3-10 zeigt die aus den Rechen- und Meßwerten ableitbare Adsorptionsisotherme, die zu einer Sättigungskonzentration von etwa  $c_L \approx 10^{-4}$  mol/ml führt.

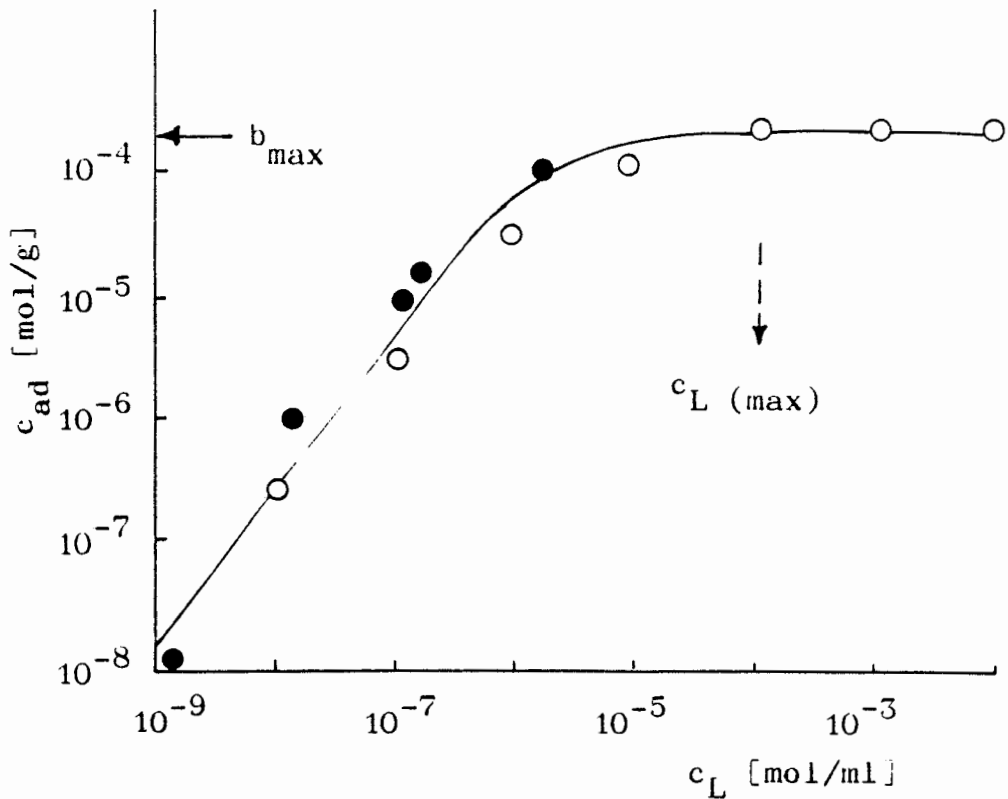


Abb. 3-10 Adsorptionsisotherme für Nickel im System Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670.  
 Kenngrößen:  $b_{\max} = 3,5 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  
 $k_1 = 1,28 \cdot 10^5$   
 ● Meßwerte      ○ Rechenwerte (Gl. 3-20)

### 3.3.4. $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für das Konrad-Deckgebirge

#### 3.3.4.1. Sorptions-Desorptionsdatenübersicht

Die mit den Radionukliden U-233, Ra-226, Th-228, Ac-227, Pb-210, Ni-63, Mo-93 und Se-75 unter gleichen Bedingungen gemessenen Sorptions ( $R_S$ )- und Desorptions ( $R_D$ )-Werte der Sediment-Grundwasser-Systeme des Konrad-Deckgebirges sind in den Tab. 3-51 bis 3-60 zusammengestellt. Zum Vergleich mit den Ergebnissen des Projekts Konrad I [13] wurden in

einigen Tabellen auch Angaben über die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte dieses Projekts mit aufgenommen, soweit eine Probenzuordnung möglich war (vgl. hierzu auch Tab. 2-1).

3.3.4.1.1. U-233

Tab. 3-51  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für U-233.  $V/M \approx 1,1$ .  
Doppelbestimmungen

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ ml/g]	Vergleich Konrad I $R_S/R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	29,7 <sup>±</sup> 5,5	32,5 <sup>±</sup> 5,7	8,6-9,6
S 2	MW S 2	9,84 <sup>±</sup> 0,18	11,1 <sup>±</sup> 0,28	19,2-24,2
S 3	Hils	115 <sup>±</sup> 3,5	188 <sup>±</sup> 50	
S 4	Hils	27,1 <sup>±</sup> 0,2	33,4 <sup>±</sup> 0,9	
S 5	Hils	1,37 <sup>±</sup> 0,04	1,31 <sup>±</sup> 0,35	
S 6	Ort 300	11,7 <sup>±</sup> 0,16	11,1 <sup>±</sup> 0,04	
S 8	Ort 300	1,91 <sup>±</sup> 0,04	2,46 <sup>±</sup> 0,04	
S 7	Ort 300	5,43 <sup>±</sup> 0,1	6,71 <sup>±</sup> 0,28	15,2-14,6
S 9	Ort 300	6,50 <sup>±</sup> 0,13	8,86 <sup>±</sup> 0,17	
S 10	Ort 300	3,32 <sup>±</sup> 0,04	3,87 <sup>±</sup> 0,05	6,1-8,3

3.3.4.1.2. Th-228

Tab. 3-52  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für Th-228.  
 $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]	Vergleich Konrad I $R_S/R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	$638^{+196}$	$852^{+249}$	$> 10^3$
S 2	MW S 2	$195^{+5}$	$253^{+5}$	$> 10^3$
S 3	Hils	$(1,38^{+0,17}) \cdot 10^3$	$1,00 \cdot 10^4$	
S 4	Hils	$(9,06^{+0,86}) \cdot 10^3$	$(1,52^{+0,24}) \cdot 10^4$	
S 5	Hils	$245^{+3}$	$415^{+7}$	
S 6	Ort 300	$(2,23^{+0,15}) \cdot 10^3$	$(2,16^{+0,01}) \cdot 10^3$	
S 8	Ort 300	$760^{+6}$	$938^{+277}$	
S 7	Ort 300	$(1,23^{+0,04}) \cdot 10^3$	$(1,50^{+0,20}) \cdot 10^3$	
S 9	Ort 300	$(1,76^{+0,07}) \cdot 10^3$	$(2,23^{+0,10}) \cdot 10^3$	
S 10	Ort 300	$749^{+161}$	$(1,35^{+0,02}) \cdot 10^3$	$(1,2-3,7) \cdot 10^3$

3.3.4.1.3. Ra-226

Tab. 3-53  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für Ra-226.  
 $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]	Vergleich Konrad I $R_S/R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	114 <sup>+5</sup>	141 <sup>+5</sup>	313 - 380
S 2	MW S 2	442 <sup>+36</sup>	637 <sup>+193</sup>	420 - 522
S 3	Hils	2,96	3,47 <sup>+0,01</sup>	
S 4	Hils	2,90 <sup>+0,04</sup>	3,50 <sup>+0,11</sup>	
S 5	Hils	1,11 <sup>+0,04</sup>	1,53 <sup>+0,05</sup>	
S 6	Ort 300	2,91 <sup>+1,15</sup>	4,78 <sup>+0,16</sup>	
S 8	Ort 300	1,04 <sup>+0,01</sup>	1,77 <sup>+0,05</sup>	
S 7	Ort 300	1,69 <sup>+0,05</sup>	2,40 <sup>+0,11</sup>	3,4 - 4,9
S 9	Ort 300	2,16 <sup>+0,08</sup>	3,30 <sup>+0,06</sup>	
S 10	Ort 300	5,98 <sup>+0,11</sup>	13,9 <sup>+0,23</sup>	2,5 - 5,1

3.3.4.1.4. Ac-227

Tab. 3-54  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für Ac-227.  
 $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]	Vergleich Konrad I $R_S/R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	$363^{+119}$	$651^{+132}$	$594-1,8 \cdot 10^3$
S 2	MW S 2	$826^{+388}$	$1,10 \cdot 10^3$	$621-3,6 \cdot 10^3$
S 3	Hils	$3,54 \cdot 10^3$	$>3,54 \cdot 10^3$	
S 4	Hils	$3,21 \cdot 10^3$	$3,25 \cdot 10^3$	
S 5	Hils	$54,3^{+0,7}$	$62,9^{+0,3}$	
S 6	Ort 300	$165^{+10}$	$179^{+0,1}$	
S 8	Ort 300	$426^{+11}$	$371^{+8}$	
S 7	Ort 300	$75,7^{+3,3}$	$91,6^{+1,3}$	81-111
S 9	Ort 300	$371^{+50}$	$389^{+55}$	
S 10	Ort 300	$25,1^{+4,1}$	$32,3^{+0,3}$	104-150

3.3.4.1.5. Pb-210

Tab. 3-55  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für Pb-210.  
 $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]	Vergleich Konrad I $R_S/R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	$(1,60^{+0,56}) \cdot 10^3$	$(3,81^{+2,20}) \cdot 10^3$	$(3-8) \cdot 10^3$
S 2	MW S 2	$(5,96^{+1,70}) \cdot 10^3$	$(8,83^{+0,24}) \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$
S 3	Hils	737	$(1,53^{+0,6}) \cdot 10^3$	
S 4	Hils	$926^{+30}$	$907^{+28}$	
S 5	Hils	$160^{+32}$	$204^{+53}$	
S 6	Ort 300	88,5	$122^{+2}$	
S 8	Ort 300	$124^{+0,9}$	$300^{+0,1}$	
S 7	Ort 300	$182^{+4}$	$219^{+3}$	110-123
S 9	Ort 300	$788^{+92}$	$(1,70^{+0,06}) \cdot 10^3$	
S 10	Ort 300	$133^{+10}$	$208^{+14}$	84-126

3.3.4.1.6. Ni-63

Tab. 3-56  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für Ni-63.  
 $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]	Vergleich Konrad I $R_S/R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	$56,4^{+0,4}$	$89,6^{+0,6}$	50-71
S 2	MW S 2	$99,3^{+2,4}$	$203^{+4}$	74-144
S 3	Hils	$86,0^{+1,3}$	$83,2^{+0,3}$	
S 4	Hils	$55,2^{+0,3}$	$77,3^{+0,8}$	
S 5	Hils	$1,83^{+0,01}$	$2,71^{+0,03}$	
S 6	Ort 300	$10,7^{+0,19}$	$13,2^{+0,01}$	
S 8	Ort 300	$2,40^{+0,05}$	$4,53^{+0,29}$	
S 7	Ort 300	$11,6^{+0,26}$	$15,3^{+0,5}$	8,6-10,1
S 9	Ort 300	$9,55^{+0,12}$	$15,3^{+0,15}$	
S 10	Ort 300	$2,7^{+0,04}$	3,95	2,8-3,8



3.3.4.1.7. Selen-75

Tab. 3-57  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$ .  
 $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]	Vergleich Konrad I [29] $R_S/R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	$0,53^{+0,07}$	$1,75^{+0,81}$	0,6-0,54
S 2	MW S 2	$0,40^{+0,01}$	$0,34^{+0,04}$	0
S 3	Hils	$0,50^{+0,02}$	$0,32^{+0,04}$	
S 4	Hils	$0,50^{+0,08}$	$0,49^{+0,16}$	
S 5	Hils	$0,39^{+0,03}$	$0,44^{+0,06}$	
S 6	Ort 300	$0,47^{+0,02}$	$0,33^{+0,07}$	
S 8	Ort 300	$0,26^{+0,01}$	0,02	
S 7	Ort 300	$0,37^{+0,01}$	$0,20^{+0,01}$	1,18-5,85
S 9	Ort 300	0,41	$0,32^{+0,04}$	
S 10	Ort 300	0,38	$0,20^{+0,01}$	0,08-3,28

Tab. 3-58  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_3$ .  
 $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	$8,55^{+0,06}$	$22,40^{+0,16}$
S 2	MW S 2	$2,41^{+0,26}$	$6,57^{+0,87}$
S 3	Hils	$8,58^{+0,01}$	$19,10^{+0,06}$
S 4	Hils	$9,61^{+0,13}$	$16,28^{+0,14}$
S 5	Hils	$6,91^{+0,21}$	$15,67^{+0,62}$
S 6	Ort 300	$7,98^{+0,13}$	$19,38^{+0,01}$
S 8	Ort 300	$1,94^{+0,01}$	$7,18^{+0,16}$
S 7	Ort 300	$2,02^{+0,01}$	$6,03^{+0,03}$
S 9	Ort 300	1,80	$5,16^{+0,04}$
S 10	Ort 300	$5,64^{+0,06}$	$11,43^{+0,03}$

3.3.4.1.8. Molybdän

Tab. 3-59  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für Mo-93.  
 $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen. LSC-Messung  
 $(c \approx 7 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l})$

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	$0,41 \pm 0,01$	$0,60 \pm 0,02$
S 2	MW S 2	$0,40 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,12$
S 3	Hils	$1,03 \pm 0,12$	$1,28 \pm 0,25$
S 4	Hils	$2,81 \pm 0,03$	$3,79 \pm 0,11$
S 5	Hils	$0,78 \pm 0,05$	$0,97 \pm 0,04$
S 6	Ort 300	$22,4 \pm 0,05$	$35,8 \pm 0,28$
S 8	Ort 300	$21,9 \pm 1,0$	$34,1 \pm 3,3$
S 7	Ort 300	$12,5 \pm 2,0$	$17,5 \pm 1,5$
S 9	Ort 300	318,5	$586,7 \pm 69$
S 10	Ort 300	$17,8 \pm 0,22$	$34,5 \pm 3,3$

Tab. 3-60  $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für Molybdän.  
V/M  $\approx$  1,1. Doppelbestimmungen. AAS-Messung  
( $c \approx 1 \cdot 10^{-5}$  mol/l)

Gesteins- probe	Wasser- probe	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
S 1	Söhlde	$0,65^{+0,02}$	$1,36^{+0,17}$
S 2	MW S 2	$0,50^{+0,06}$	$0,98^{+0,16}$
S 3	Hils	$0,63^{+0,10}$	$0,79^{+0,21}$
S 4	Hils	$2,28^{+0,07}$	$3,95^{+0,31}$
S 5	Hils	0,39	0,31
S 6	Ort 300	$24,6^{+4,1}$	$35,2^{+0,28}$
S 8	Ort 300	$10,9^{+0,9}$	$13,6^{+0,1}$
S 7	Ort 300	27,4	35,4
S 9	Ort 300	>100	>100
S 10	Ort 300	17,9	23,0

#### 3.3.4.2. Zusammenfassung

Zusammenfassend ist zu den Sorptionsdaten folgendes festzustellen:

##### 3.3.4.2.1. Uran

- Die Sorptions- und Desorptionswerte zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang mit dem Salzgehalt des Grundwassers; es überwiegt der Sorptionscharakter der Sedimentproben

- Die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte sind etwas größer bzw. kleiner als die an Gesteinen des Projekts Konrad I gemessenen Sorptionswerte
- An der Feinsandsteinprobe S 5 (Hils) wird Uran am wenigsten sorbiert; die stärkste Sorption zeigt die Mergeltonsteinprobe S 3
- Das Sorptionsverhalten wird durch  $R_S$ -Werte zwischen 1,37 und 115 ml/g und das Desorptionsverhalten durch  $R_D$ -Werte zwischen 1,3 und 188 ml/g bestimmt.

#### 3.3.4.2.2. Thorium

- Die Sorptions- und Desorptionswerte zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang mit dem Salzgehalt des Grundwassers
- Das Sorptionsverhalten wird durch  $R_S$ -Werte zwischen 195 und  $9 \cdot 10^3$  und das Desorptionsverhalten durch  $R_D$ -Werte zwischen 253 und  $1,5 \cdot 10^4$  bestimmt.

#### 3.3.4.2.3. Radium

- Die Sorptions- und Desorptionswerte sind im stark salinen Grundwasser kleiner als im wenig mineralisierten Wasser
- Die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte stimmen teilweise gut mit den an Gesteinen des Projekts Konrad I gemessenen Werten überein
- An der Feinsandprobe S 5 (Hils) wird Radium ähnlich wie Uran am wenigsten sorbiert; die stärkste Sorption zeigt die Kalksteinprobe S 2
- Das Sorptionsverhalten wird durch  $R_S$ -Werte zwischen 1,04 und 442 ml/g und das Desorptionsverhalten durch  $R_D$ -Werte zwischen 1,53 und 637 ml/g bestimmt.

#### 3.3.4.2.4. Actinium

- Die Sorptions- und Desorptionswerte zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang mit dem Salzgehalt des Grundwassers
- Die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte stimmen teilweise gut mit den an Gesteinen des Projekts Konrad I gemessenen Werten überein
- Das Sorptionsverhalten wird durch  $R_S$ -Werte zwischen 25,1 und  $3,5 \cdot 10^3$  ml/g und das Desorptionsverhalten durch  $R_D$ -Werte zwischen 32 und  $3,5 \cdot 10^3$  ml/g bestimmt.

#### 3.3.4.2.5. Blei

- Die Sorptions- und Desorptionsdaten deuten an, daß die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte im stark salinen Grundwasser kleiner werden können als im schwach salinen Wasser
- Die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte stimmen größenordnungsmäßig mit den an Gesteinen des Projekts Konrad I gemessenen Werten überein
- Das Sorptionsverhalten wird durch  $R_S$ -Werte zwischen 88,5 und  $5,9 \cdot 10^3$  ml/g und das Desorptionsverhalten durch  $R_D$ -Werte zwischen 122 und  $8,8 \cdot 10^3$  ml/g festgelegt.

#### 3.3.4.2.6. Nickel

- Die Sorptions- und Desorptionswerte zeigen keinen eindeutigen Zusammenhang mit dem Salzgehalt des Grundwassers
- An der Feinsandprobe S 5 (Hils) wird Nickel am wenigsten sorbiert
- Die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte stimmen gut mit den an Gesteinen des Projekts Konrad I gemessenen Werten überein

- Das Sorptionsverhalten wird durch  $R_S$ -Werte zwischen 1,8 und 99 ml/g und das Desorptionsverhalten durch  $R_D$ -Werte zwischen 2,7 und 203 ml/g bestimmt.

#### 3.3.4.2.7. Selen

- Die Sorptions- und Desorptionswerte sind vom Salzgehalt des Grundwassers unabhängig
- $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  wird stärker sorbiert als  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$
- Für das Sorptionsverhalten sind Sorptionswerte zwischen 0,26 und 0,53 ml/g für  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  bzw. zwischen 1,8 und 9,6 ml/g für  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  charakteristisch. Die  $R_D$ -Werte liegen für  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  zwischen 0,2 und 1,75 ml/g und für  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  zwischen 5,1 und 22 ml/g.

#### 3.3.4.2.8. Molybdän

- Die Sorptions- und Desorptionswerte sind vom Salzgehalt des Grundwassers unabhängig
- Die bei einer Konzentration von  $10^{-5}$  mol/l und  $10^{-8}$  mol/l mittels AAS bzw. LSC gemessenen  $R_S/R_D$ -Werte stimmen weitgehend überein
- Die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte für die schluffige Tonsteinprobe S 9 sind im Vergleich zu den übrigen Proben um den Faktor 10-100 größer
- Abgesehen von der Probe S 9 liegen die  $R_S$ -Werte im Bereich von 0,41 bis 22 ml/g und die  $R_D$ -Werte zwischen 0,45 und 35,8 ml/g.

Die gemessenen Sorptions- und Desorptionskoeffizienten lassen nach diesen Ergebnissen zum einen eine deutliche Abhängigkeit des Sorptionsmechanismus von der Nuklidart erkennen. Zum anderen hängen die  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte bei einigen Nukliden von der Art des Gesteins bzw. Grundwassers ab, wobei spezielle, für einzelne Systeme charakte-

ristische Verdrängungs-, Komplexbildungs-, Fällungs- und Hydrolysereaktionen eine Rolle spielen dürften. Die Kenntnisse reichen bisher jedoch noch nicht aus, die bei den einzelnen Nuklid/Wasser/Gesteins-Systemen jeweils ablaufenden Vorgänge theoretisch zu erfassen.

### 3.4. Säulendurchlaufversuche

Zur Absicherung der im Batchversuch ermittelten  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte wurden auch Säulendurchlaufversuche durchgeführt. Aufgrund der verhältnismäßig großen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte mußten dabei speziell dimensionierte Säulen eingesetzt und die Filtergeschwindigkeiten dem Sorptionssystem angepaßt werden.

Beispiele der bei diesen Versuchen erhaltenen Konzentrationsdurchgangskurven sind in den Abb. 3-11 bis 3-15 wiedergegeben.

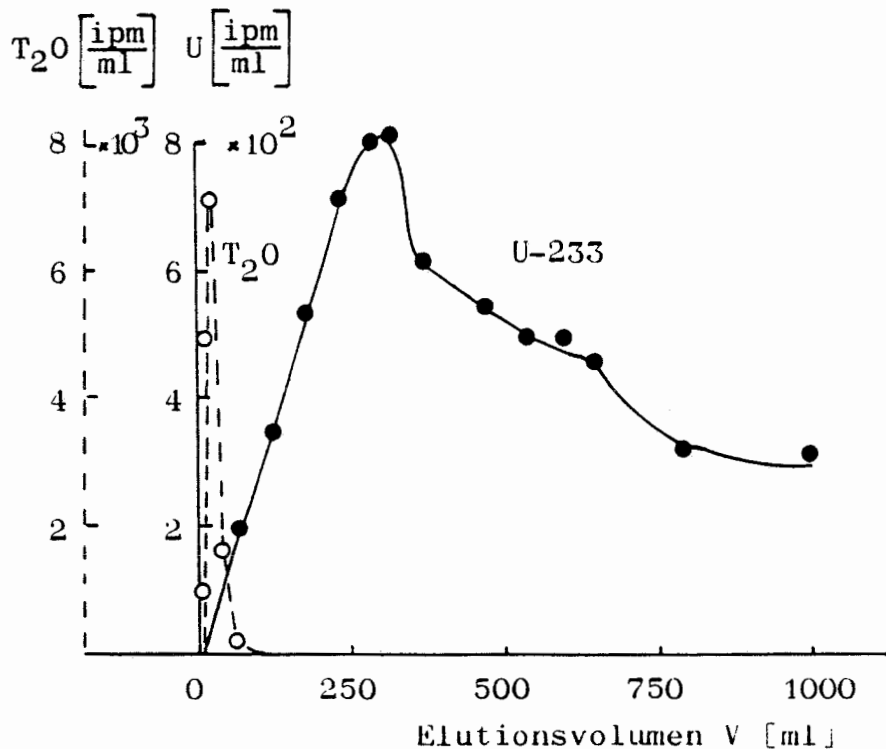


Abb. 3-11 Konzentrationsdurchgangskurven für U-233 und  $^3H^1HO$  am System Sorption 10/Wasser Ort 300. Säule 2 cm  $\varnothing$ . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit  $v_t = 1$  ml/h



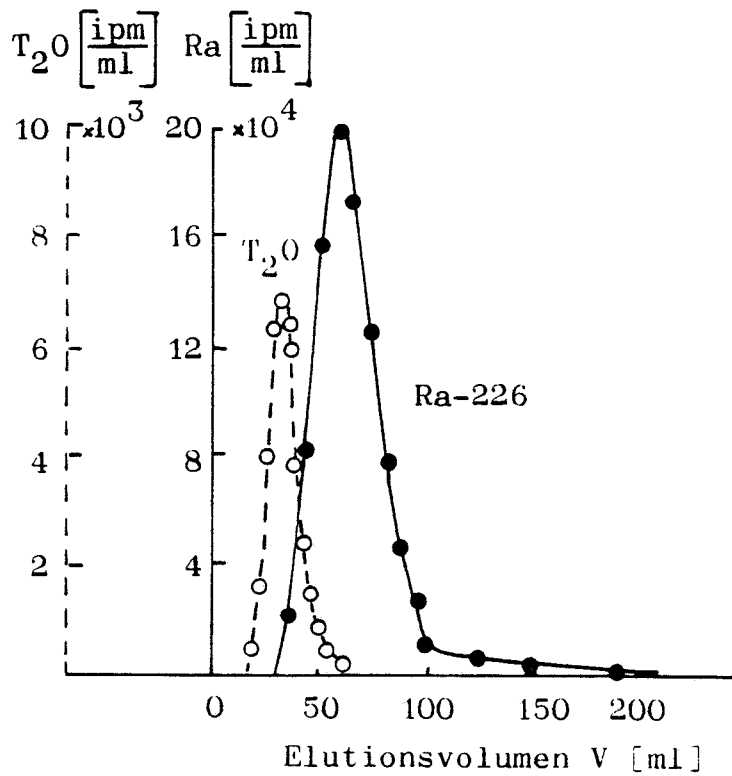


Abb. 3-12 Konzentrationsdurchgangskurven für Ra-226 und  $^3H^1HO$  am System Sorption 5/Hilswasser. Säule 2 cm  $\varnothing$ . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit  $v_t = 0,95$  ml/h

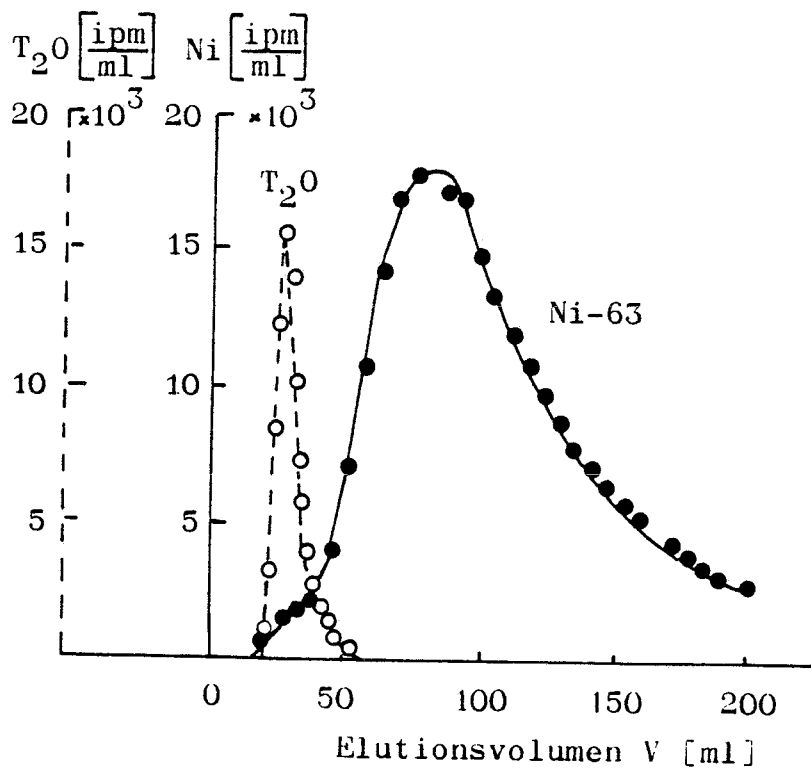


Abb. 3-13 Konzentrationsdurchgangskurven für Ni-63 und  $^3H^1HO$  am System Sorption 5/Hilswasser. Säule 2 cm  $\varnothing$ . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit  $v_t = 0,9$  ml/h

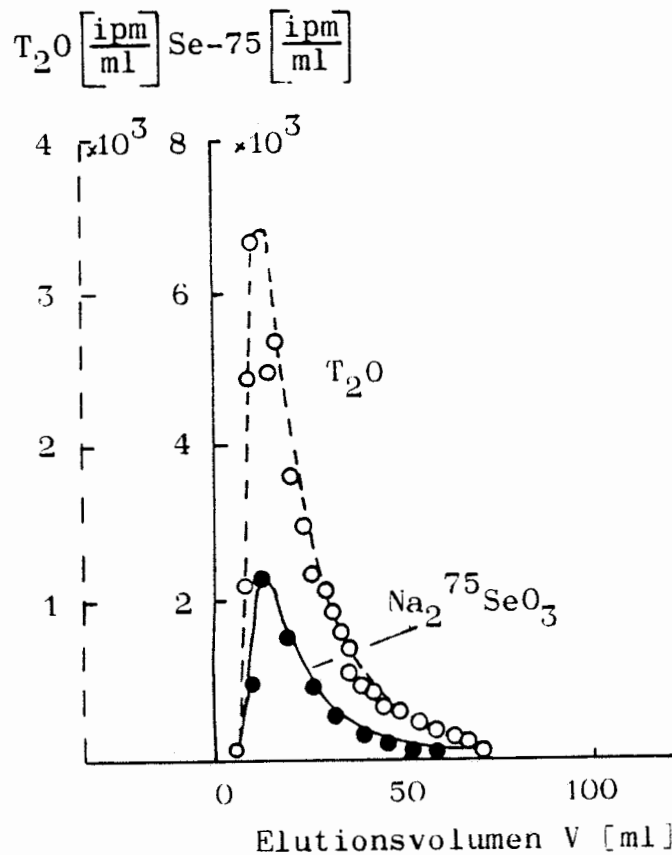


Abb. 3-14 Konzentrationsdurchgangskurven für  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_3$  und  $^3\text{H}^1\text{HO}$  am System Sorption 7/Wasser Ort 300. Säule: 2 cm  $\varnothing$ . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit  $v_t = 0,95$  ml/h

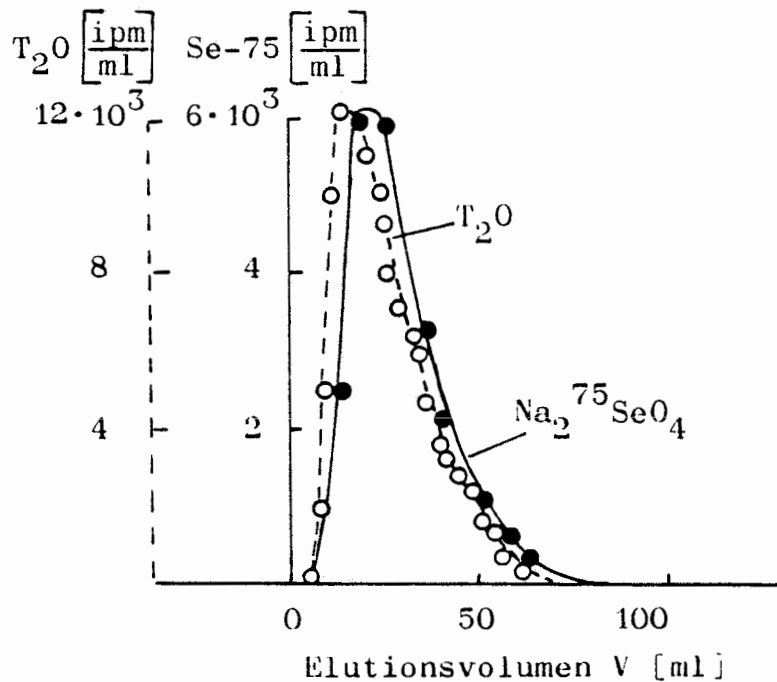


Abb. 3.15 Konzentrationsdurchgangskurven für  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$  und  $^3\text{H}^1\text{HO}$  am System Sorption 10/Wasser Ort 300. Säule: 2 cm  $\varnothing$ . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit  $v_t = 0,95$  ml/h

In Tab. 3-61 sind die aus den Elutionskurven berechneten Verzögerungsfaktoren für U-233, Ra-226, Ni-63,  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_3$  und  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$  sowie die zugehörigen Säulenparameter zusammengestellt.

Tab. 3-61 Säulenparameter und Verzögerungsfaktoren  $r_D$  für U-233, Ra-226, Ni-63,  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_3$  und  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$

Element	Gestein/ Wasser	Säule		$v_t$ [ml/h]	$V_w$ [ml]	$n_{\text{eff}}$	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$r_D$
		$\emptyset$ [cm]	Höhe [cm]					
U	S 10/ Ort 300	2	12	1	22,5	0,59	2,25	26,53
Ra	S 5/ Hils	2	12	0,95	27,5	0,73	1,95	1,89
Ni	S 5/ Hils	2	12	0,9	28,5	0,75	2,03	2,72
$\text{SeO}_3^{2-}$	S 7/ Ort 300	2	12	0,95	16	0,42	2,14	1,15
$\text{SeO}_4^{2-}$	S 10/ Ort 300	2	12	0,95	22	0,58	2,36	1,18

Tab. 3-62 informiert außerdem noch über die mit stark sorbiertem Th-228 und Ac-227 erhaltenen Verzögerungsfaktoren.

Tab. 3-62 Säulenparameter und Verzögerungsfaktoren  $r_D$  für Th-228 und Ac-227.  
Säulendurchmesser: 2 cm. Füllhöhe: 12 cm

Element	Gestein/ Wasser	Weg d in Säule [cm]	$v_t$ [ml/h]	$V_w$ [ml]	$n_{eff}$	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$r_D$
Th	Hangendes Erz/ Str. 670	$\approx 0,1$	5	27,5	0,73	2,40	$2 \cdot 10^4$
Ac	Hangendes Erz/ Str. 670	4	5,8	25	0,66	2,28	564

Tab. 3-63 gibt noch einen Vergleich zwischen den aus  $r_D$ -Werten abgeleiteten dynamischen  $K_d$ -Werten und statischen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werten. Die Umrechnung von  $r_D$ -Werten in  $K_d$ -Werte erfolgte mit Gl. 3-22:

$$K_d = (r_D - 1) \cdot \frac{n_{eff}}{\rho} \quad (3-22)$$

Tab. 3-63 Vergleich zwischen Säulen- und Batchversuchen.  
Säulenparameter s. Tab. 3-61 und 3-62.  
(Anm.: Adsorption auf der Säule  $\hat{=} S$  [%]).

Nuklid	Gestein	Wasser	Säulenversuch			Batchversuch (V/M $\approx$ 1,1)	
			$r_D$	S [%]	$K_d$ [ml/g]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
U-233	S 10	Ort 300	26,5	52	6,7	3,3	3,8
Ra-226	S 5	Hils	1,89	1	0,33	1,11	1,53
Th-228	Hang.Erz	Str.670	$2 \cdot 10^4$	100	$6 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
Ac-227	Hang.Erz	Str.670	564	100	163	142	209

Nuklid	Gestein	Wasser	Säulenversuch			Batchversuch (V/M $\approx$ 1,1)	
			$r_D$	S [%]	$K_d$ [ml/g]	$R_S$ [ml/g]	$R_D$ [ml/g]
Ni-63	S 5	Hils	2,77	2,7	1,03	1,83	2,71
$Na_2^{75}SeO_3$	S 7	Ort 300	1,15	68,8	0,23	2,02	6,03
$Na_2^{75}SeO_4$	S 10	Ort 300	1,18	2	0,04	0,38	0,20
$Na_2^{75}SeO_4$	S 7	Ort 300	1,17	2,7	0,04	0,37	0,20

Den Versuchen ist zu entnehmen,

- daß statisch und dynamisch ermittelte  $K_d$ - und  $R_S/R_D$ -Werte bei Anwendung optimierter Säulenparameter weitgehend übereinstimmen
- daß im Fall von Ra-226, Ni-63 und  $Na_2^{75}SeO_4$  eine fast vollständige Elution des Nuklids von der Säule möglich ist.

### 3.5. Diffusionsversuche

#### 3.5.1. Diffusionsverhalten von Radionuklid/Gestein/Wasser-Systemen

##### 3.5.1.1. Allgemeine Hinweise

Das Ziel der Diffusionsversuche ist vor allem darin zu sehen, Sorptions- und Desorptionsdaten von Radionukliden an Konradgesteinen mit einer zusätzlichen Methode abzusichern.

Unter Einsatz der in [13] entwickelten Versuchszelle wurden deshalb Diffusionsversuche an verschiedenen Festgesteinsproben mit den Radionukliden U-233, Ra-226, Ac-227, Ni-63 und Se-75 neu angesetzt bzw. weitergeführt. Ein Teil der

Bohrkerne, insbesondere S 3 und S 4, konnten jedoch nicht in die Versuche einbezogen werden, da sie sich nicht präparieren ließen.

Die im Berichtszeitraum durchgeführten Versuche bestätigen, daß die Radionuklidmigration an den Gesteinschliffen

- durch einen nicht mit Diffusionsgesetzen beschreibbaren Durchbruch
- oder durch einen verzögerten Durchbruch

gekennzeichnet ist.

#### 3.5.1.2. Migrationssysteme

##### 3.5.1.2.1. Systeme mit nicht-diffusivem Radionukliddurchbruch

Auch im Fortsetzungsvorhaben wurde bestätigt, daß bei einigen Systemen Radionuklide sehr schnell durch den Gesteinsschliff wandern. Der zeitliche Konzentrationsanstieg im inaktiven Teil des Diffusionsgefäßes ist somit durch Diffusionsgesetze nicht faßbar (vgl. hierzu Beispiele in [13]).

Sehr wahrscheinlich wandern bei diesen Systemen Radionuklide weitgehend ungehindert durch Risse und Spalten der Gesteinsproben von der aktiven zur inaktiven Seite. Sorptive Wechselwirkungen zwischen Gestein und Radionuklid entfallen hierdurch, so daß deren Einflüsse in den Migrationskurven nicht nachweisbar werden. Sorptionsdaten lassen sich deshalb aus diesem Kurventyp nicht ableiten.

##### 3.5.1.2.2. Systeme mit verzögertem Durchbruch

Für die durch einen verzögerten Durchbruch gekennzeichneten Systeme ist ein durch Diffusionsgesetze faßbarer, nach einer bestimmten Zeit einsetzender zeitlicher Konzentrationsan-

stieg im inaktiven Teil des Diffusionsgefäßes charakteristisch.

Die Abb. 3-16 bis 3-26 zeigen neu gemessene bzw. durch Zusatzmessungen ergänzte Migrationskurven, die zu diesem Migrationstyp zählen.

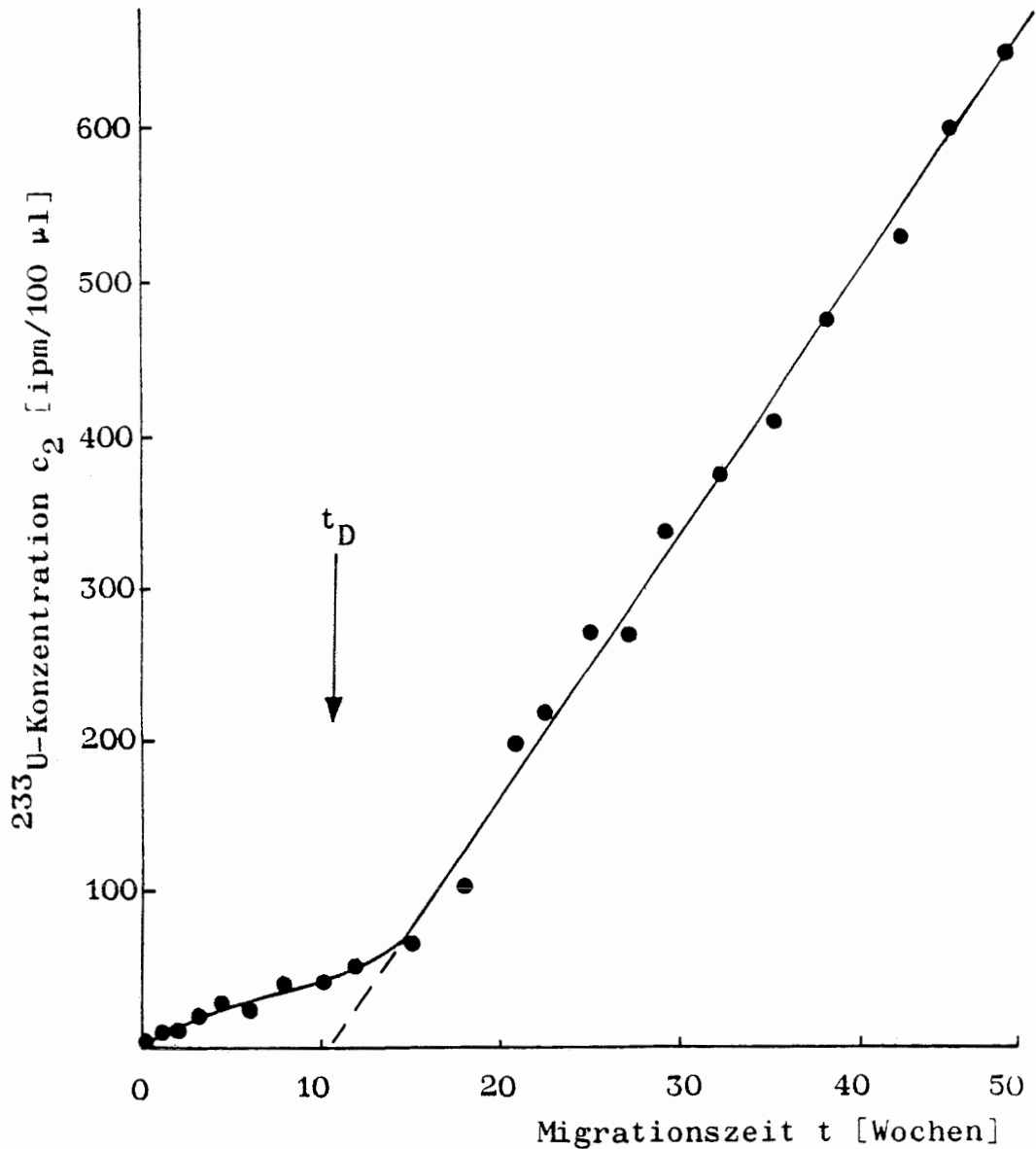


Abb. 3-16 Migrationskurve für U-233 im System Erzkalke-Wasser Strecke 670 (U KZ 16a).  $d = 5,0$  mm. Durchbruchzeit  $t_D = 1730$  Std.

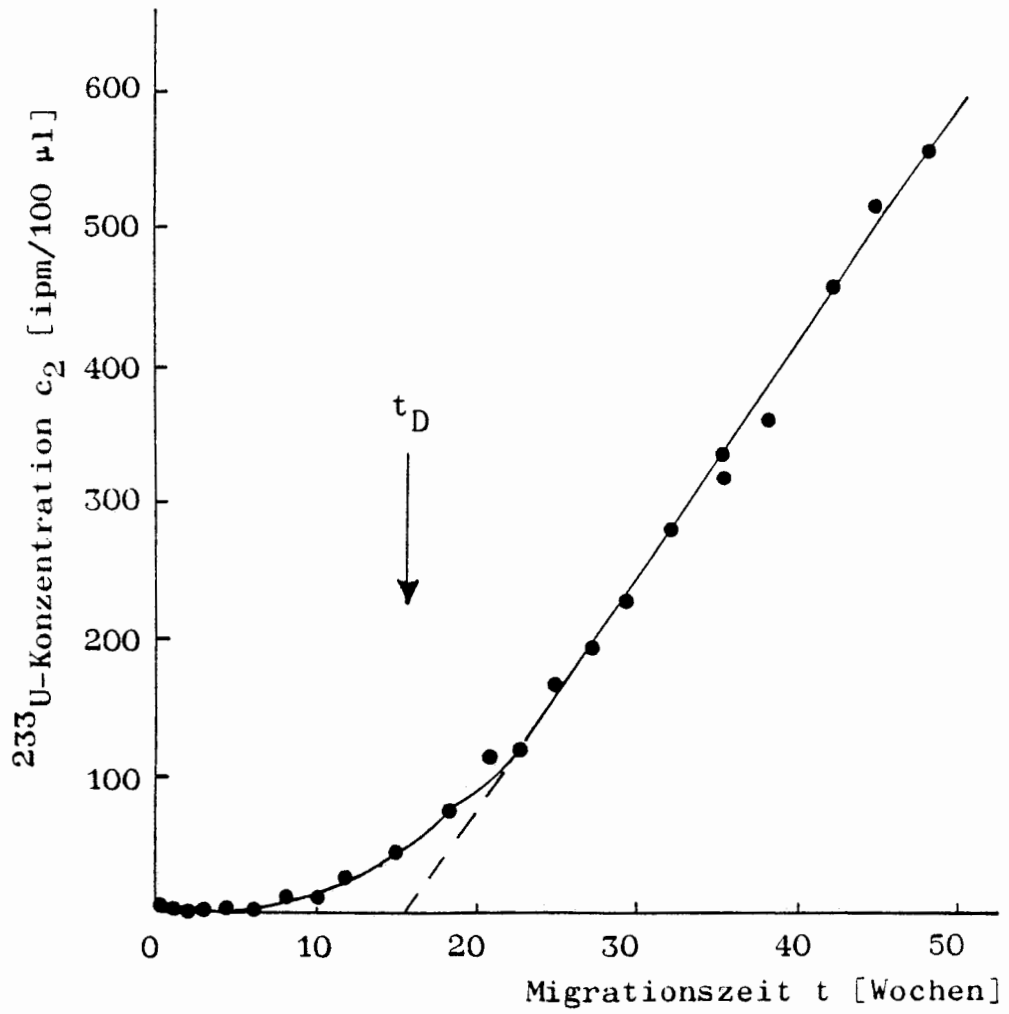


Abb. 3-17 Migrationskurve für U-233 im System Rotpläner-Söhldewasser (U KZ 20).  $d = 5,0$  mm. Durchbruchzeit  $t_D = 2611$  Std.



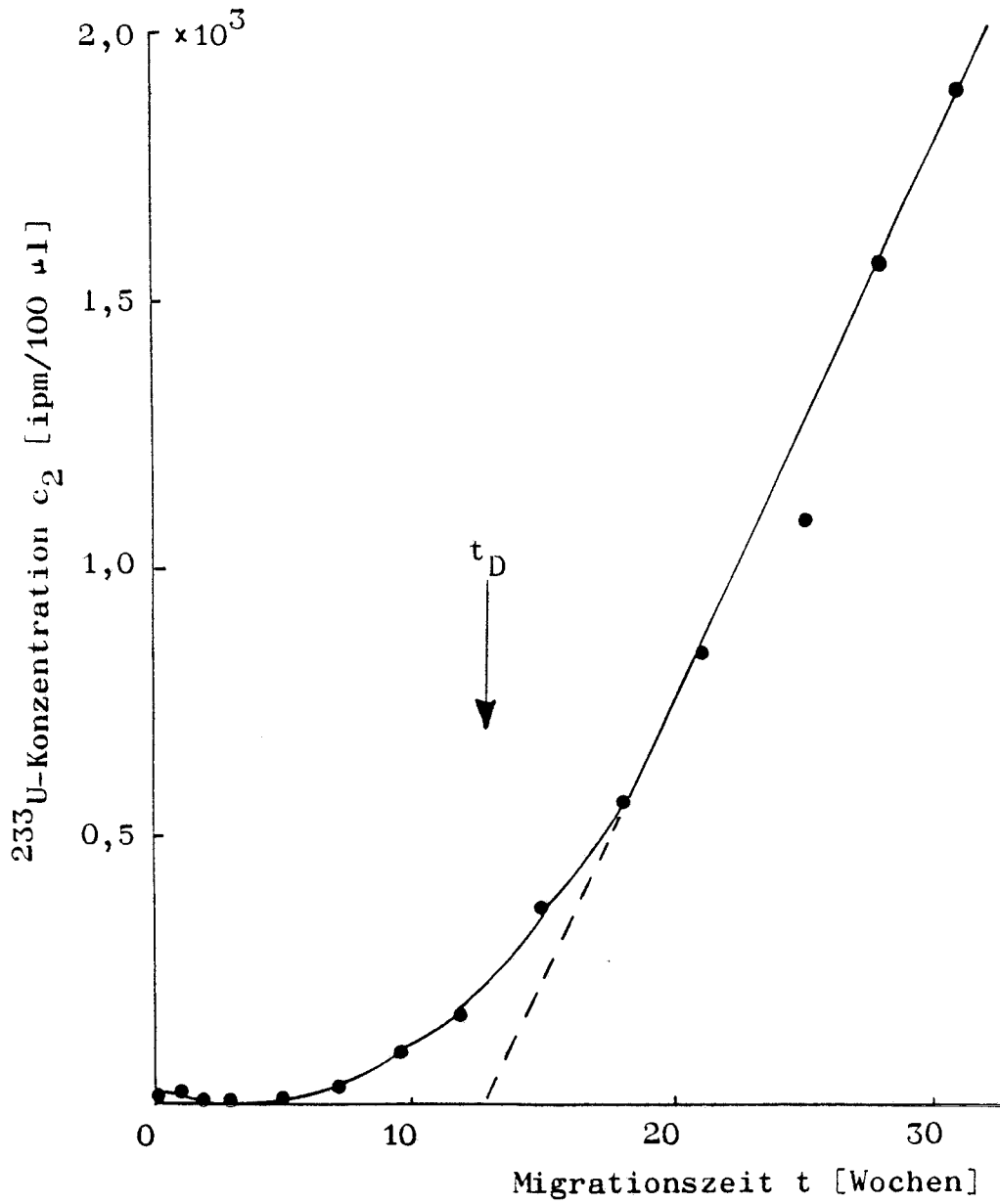


Abb. 3-18 Migrationskurve für U-233 im System  
Lamarcki Pläner-Söhldewasser (U KZ 23).  
 $d = 5,0$  mm. Durchbruchzeit  $t_D = 1991$  Std.

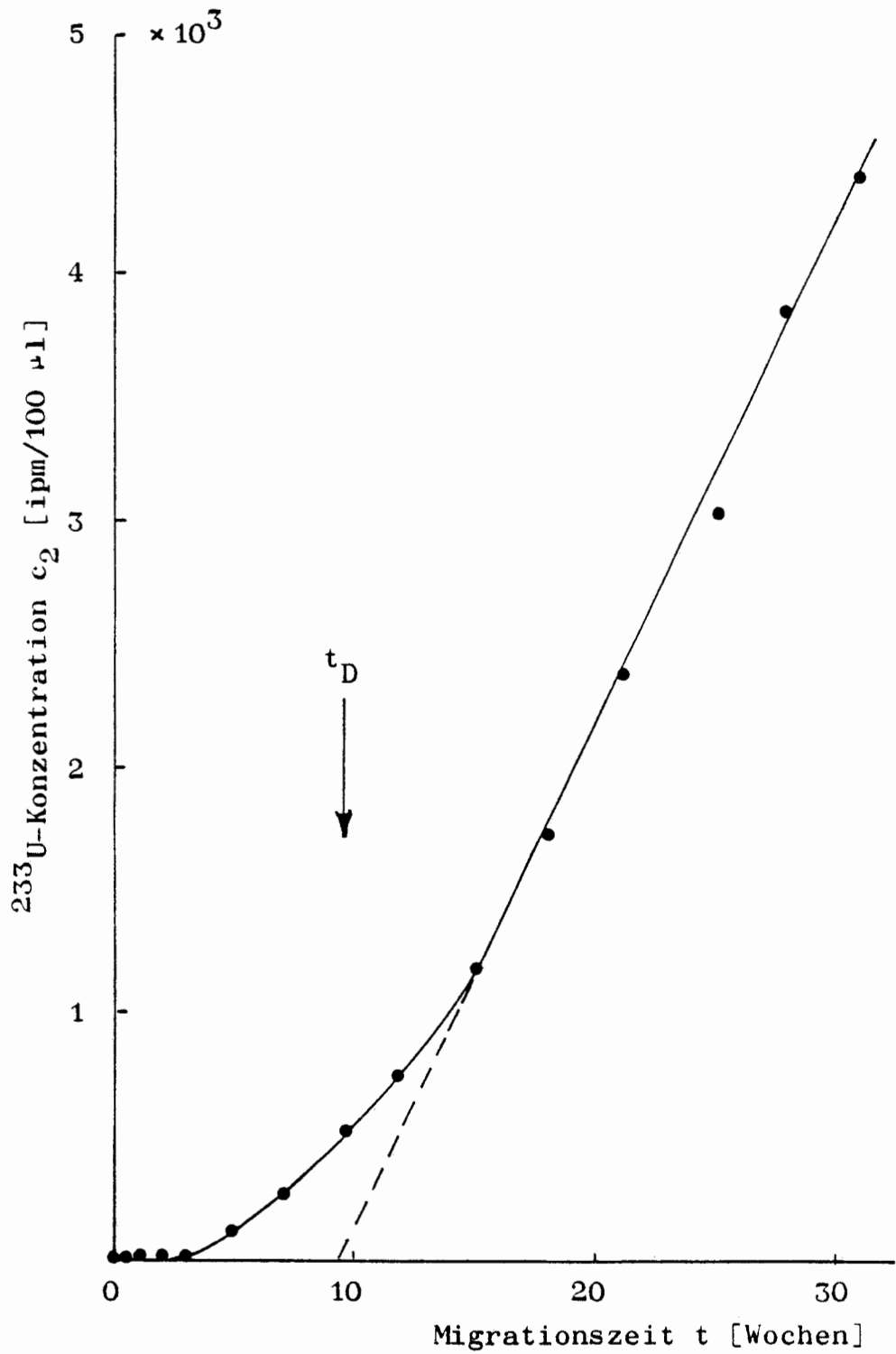


Abb. 3-19 Migrationskurve für U-233 im System Rhotomagensis Pläner-Söhldewasser (U KZ 24).  
 $d = 5,0$  mm. Durchbruchzeit  $t_D = 1564$  Std.

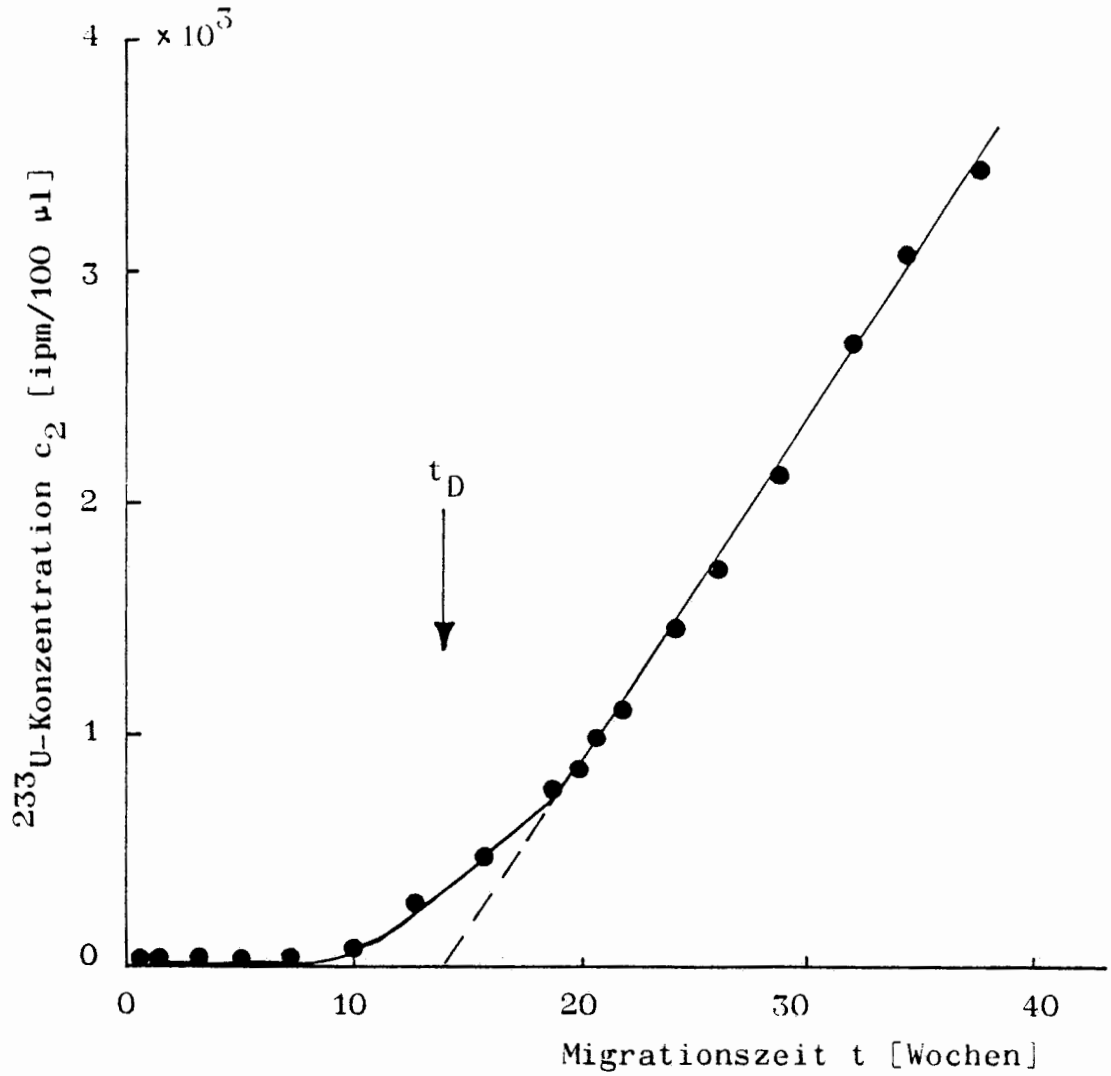


Abb. 3-20 Migrationskurve für U-233 im System Sorption 1a-Söhldewasser (U KZ 27).  $d = 6 \text{ mm}$ . Durchbruchzeit  $t_D = 2339 \text{ Std}$ .

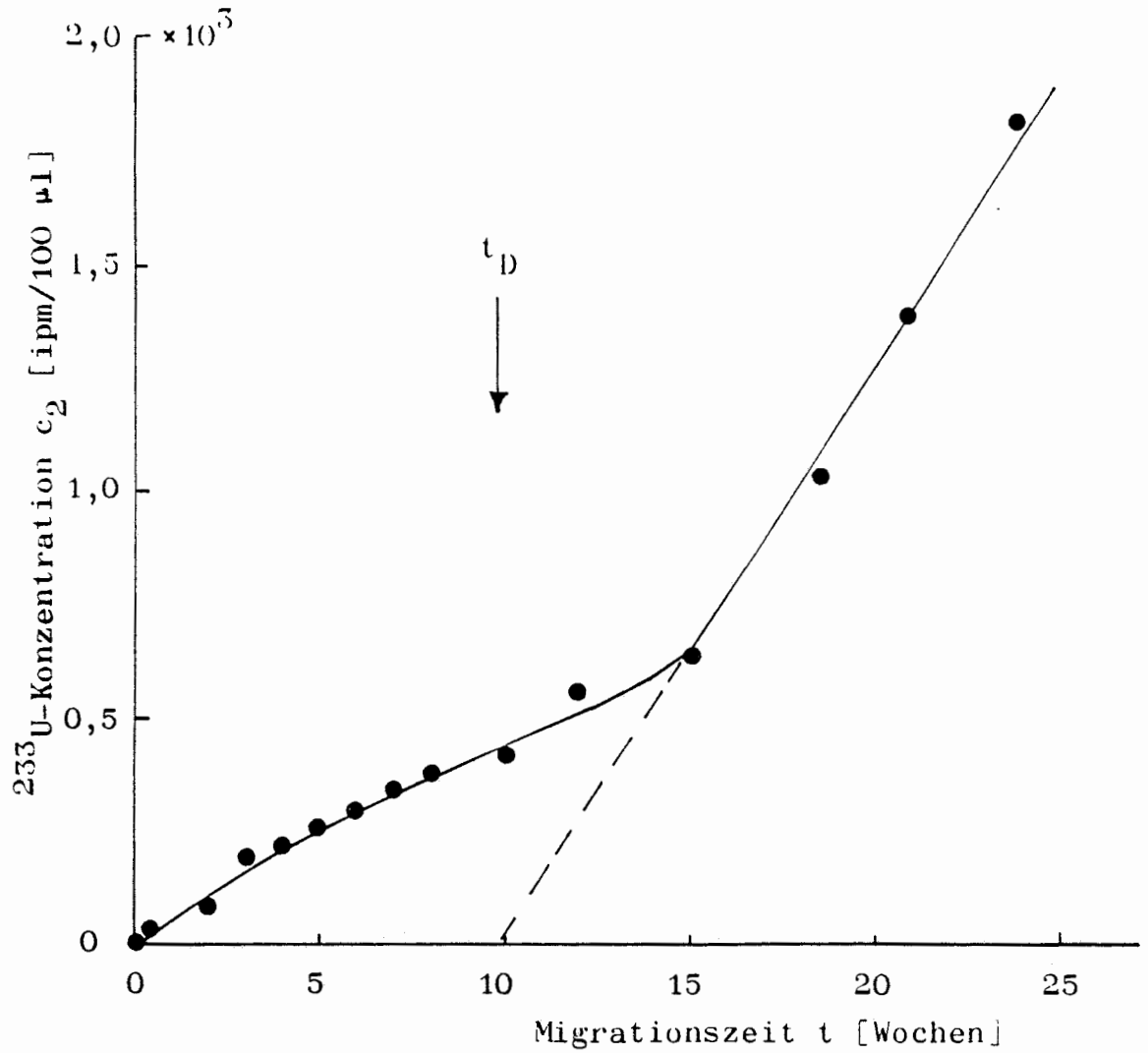


Abb. 3-21 Migrationskurve für U-233 im System Sorption  
8a-Wasser Ort 300 (U KZ 38).  $d = 5,1 \text{ mm}$ .  
Durchbruchzeit  $t_D = 1646 \text{ Std}$ .

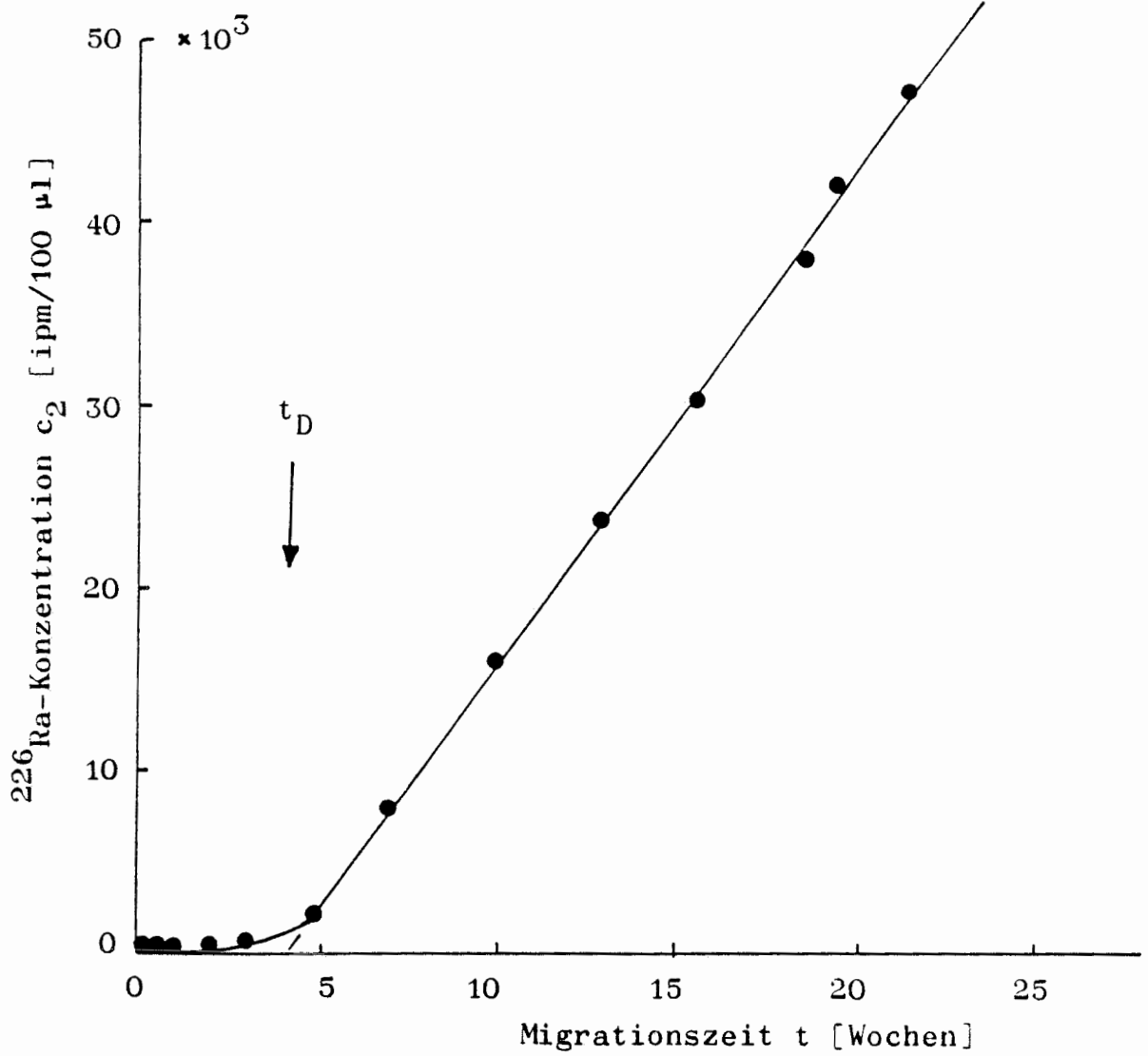


Abb. 3-22 Migrationskurve für Ra-226 im System Sorption  
1a-Söhldewasser (Ra KZ 29).  $d = 6,4$  mm. Durch-  
bruchzeit  $t_D = 704$  Std.

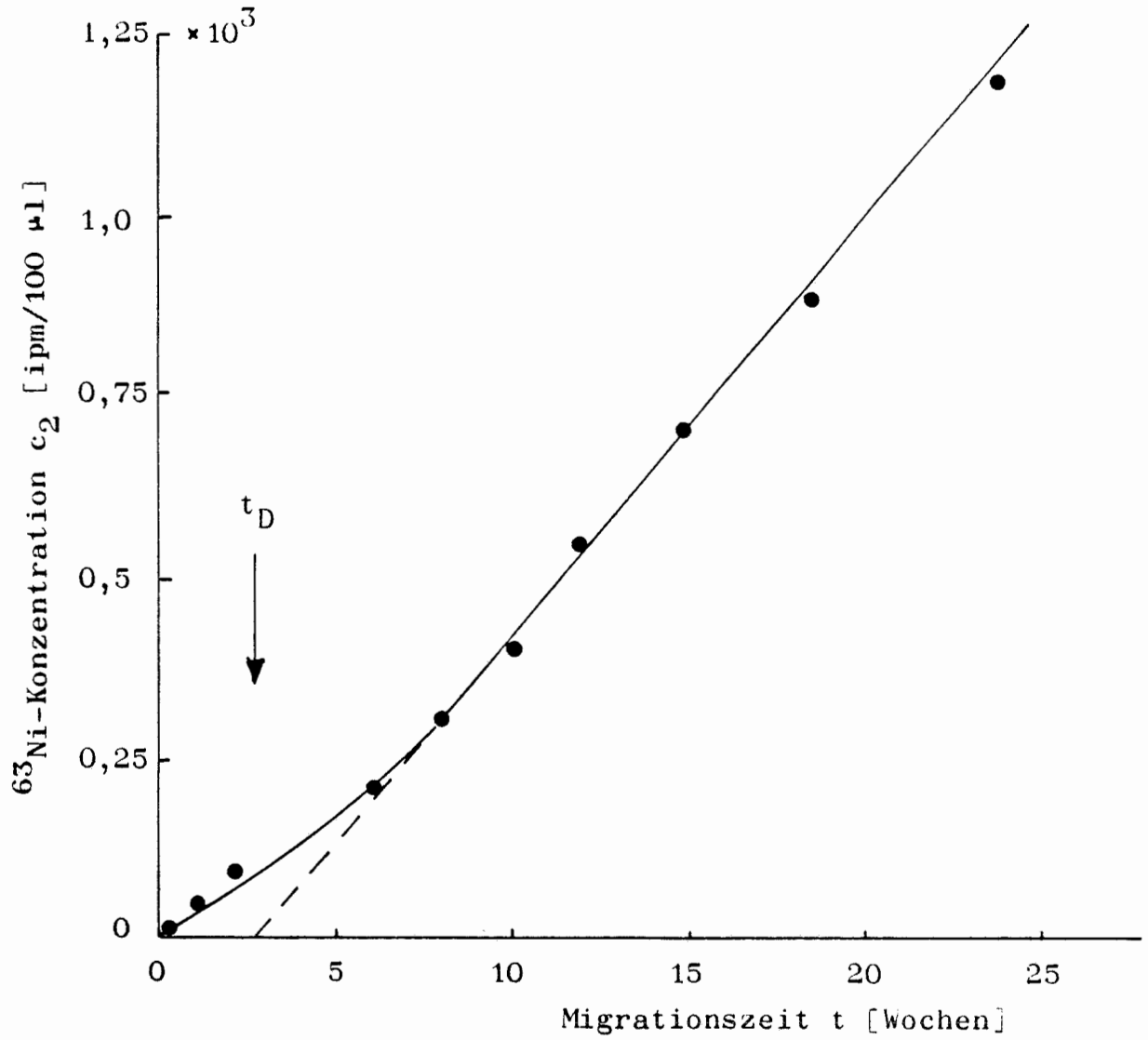


Abb. 3-23 Migrationskurve für Ni-63 im System Rhotomagensis Pläner-Söhldewasser (Ni KZ 42).  
 $d = 5 \text{ mm}$ . Durchbruchzeit  $t_D = 447 \text{ Std}$ .

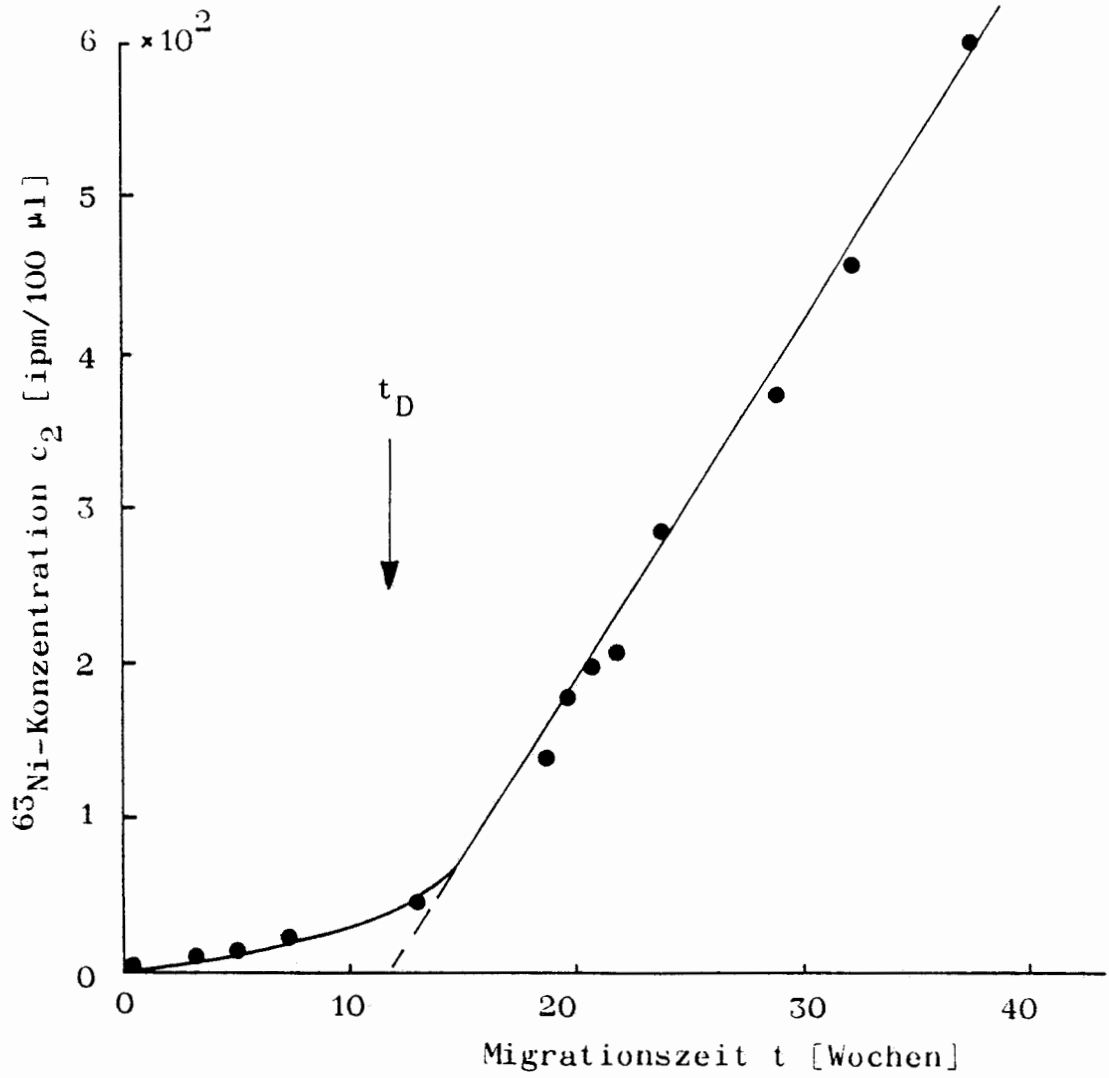


Abb. 3-24 Migrationskurve für Ni-63 im System Sorption 2a-MW S 2 (Ni KZ 31).  $d = 6 \text{ mm}$ . Durchbruchzeit  $t_D = 1972 \text{ Std}$ .

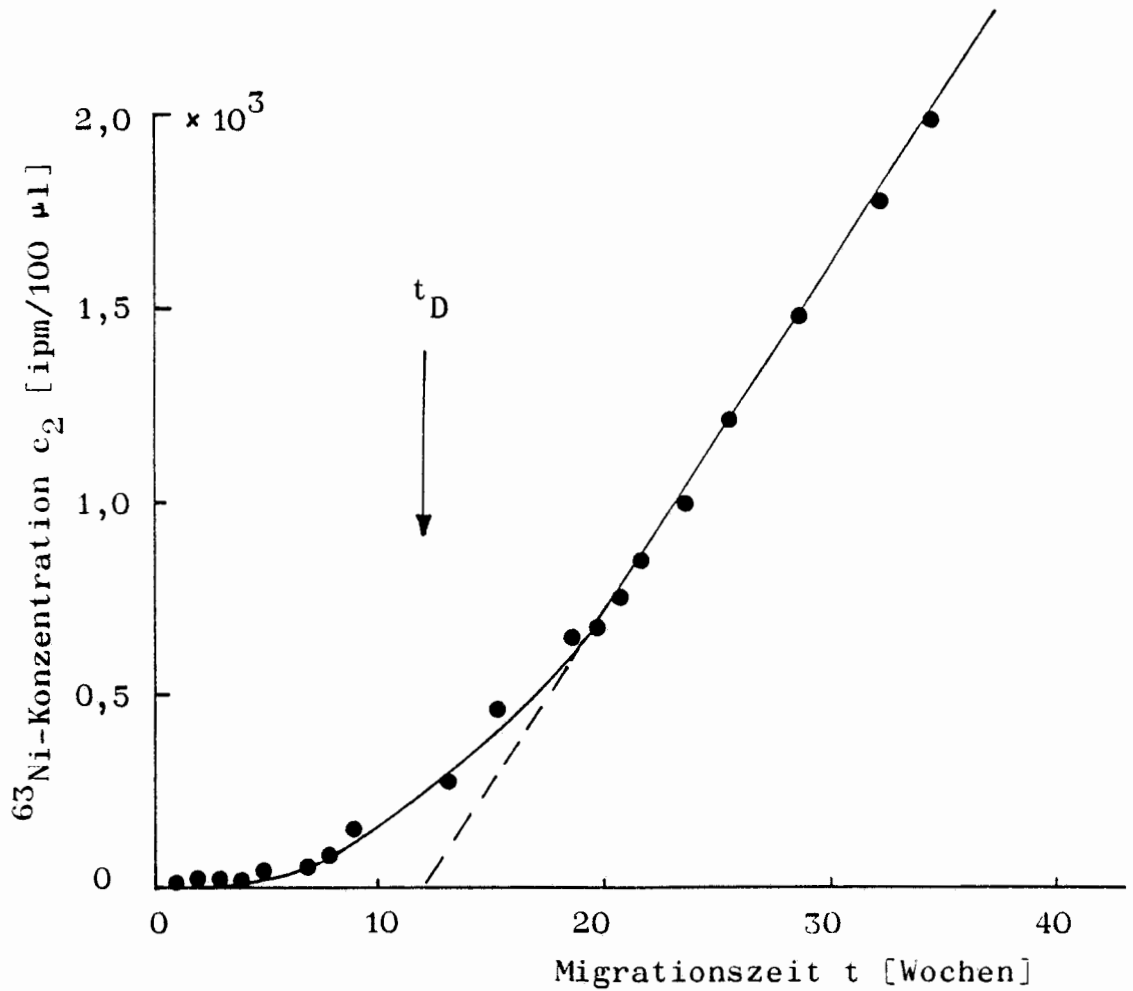


Abb. 3-25 Migrationskurve für Ni-63 im System Sorption  
1a-Söhldewasser (Ni KZ 28).  $d = 6,2 \text{ mm}$ . Durch-  
bruchzeit  $t_D = 2036 \text{ Std}$ .



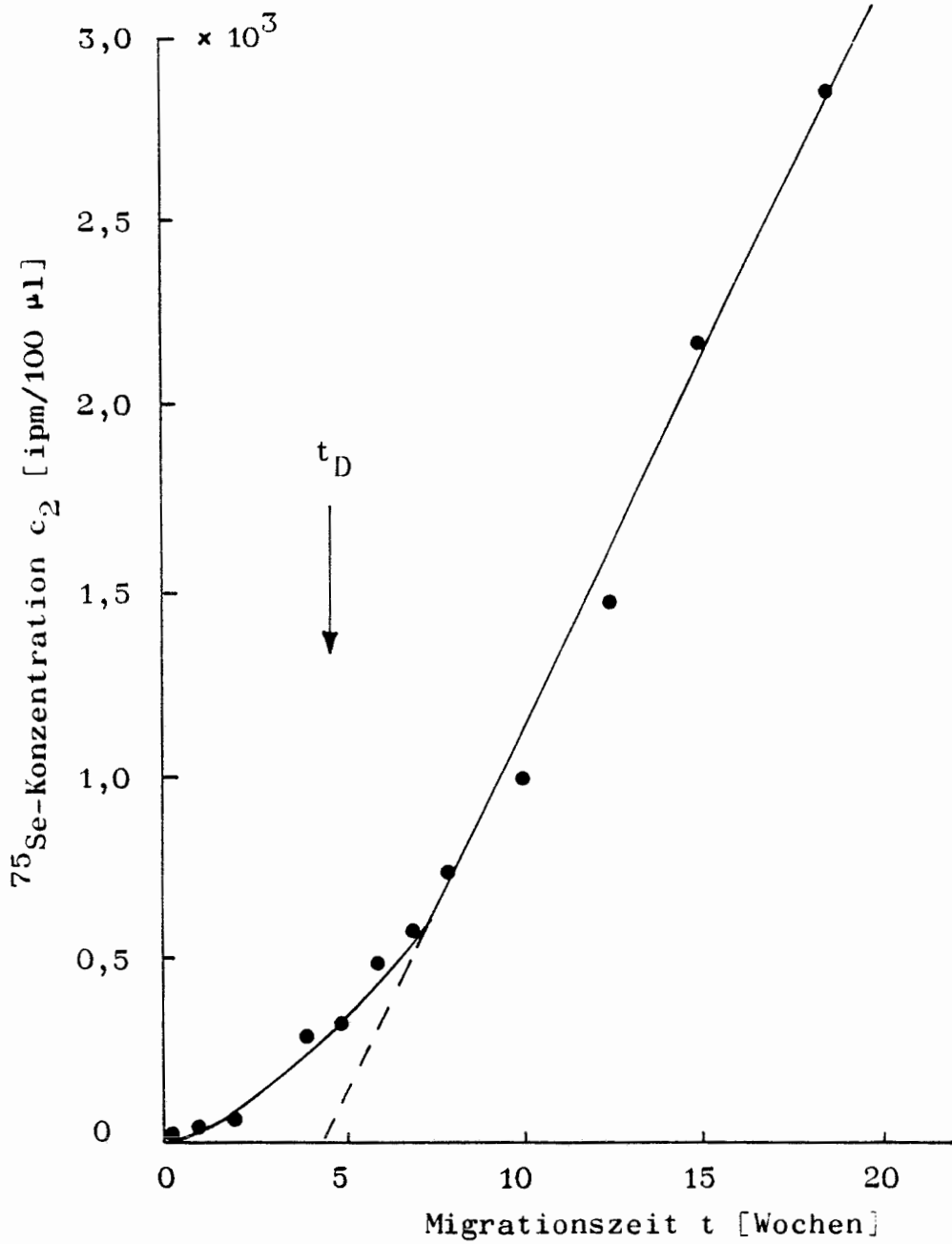


Abb. 3-26 Migrationskurve für  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$  im System Sorption 8a-Wasser Ort 300 (Se II KZ 34).  $d = 5,2 \text{ mm}$ . Durchbruchzeit  $t_D = 764 \text{ Std}$ .

### 3.5.1.3. Auswertung

#### 3.5.1.3.1. Auswertung nach dem in der Literatur beschriebenen Verfahren

Nach dem in der Literatur [21] beschriebenen Verfahren sollten aus den Steigungen der Durchbruchkurven und den extrapolierten Durchbruchzeiten  $t_D$  Verteilungskoeffizienten  $K_d$  mittels Gl. 2-30 bis 2-32 ableitbar sein.

Tab. 3-64 informiert über die aus Durchbruchkurven mit diesem Verfahren abgeleiteten Migrations- und Verteilungsparameter.

Tab. 3-64 Aus Diffusionsmessungen abgeleitete Migrations- und Verteilungsparameter (vgl. Abb. 3-16 bis 3-26)

Nuklid	Vers. Bez.	Gestein	Wasser	$t_D$ [h]	$D$ [cm <sup>2</sup> /s]	$\alpha$	$K_d$ [ml/g]	$R_S/R_D$ [ml/g]
U-233	U 16a	Erzkalke	Str.670	1730	$5,64 \cdot 10^{-9}$	0,84	0,29	5,1/7,5
U-233	U 20	Rotpl.	Söhlde	2611	$4,06 \cdot 10^{-9}$	0,92	0,31	9,9/11,2
U-233	U 23	Lamar.Pl.	Söhlde	1991	$2,24 \cdot 10^{-8}$	4,09	1,43	8,6/9,6
U-233	U 24	Rhotom.Pl.	Söhlde	1564	$4,93 \cdot 10^{-8}$	6,66	2,40	15/17
U-233	U 27	S 1a	Söhlde	2339	$4,17 \cdot 10^{-8}$	5,85	2,09	29/32
Ra-226	Ra 29	S 1a	Söhlde	704	$7,53 \cdot 10^{-8}$	2,79	0,96	114/141
Ni-63	Ni 42	Rhotom.Pl.	Söhlde	447	$5,5 \cdot 10^{-9}$	0,21	0,02	92/147
Ni-63	Ni 31	S 2a	MW S 2	1972	$2,63 \cdot 10^{-9}$	0,31	0,09	99/203
Ni-63	Ni 28	S 1a	Söhlde	2036	$1,02 \cdot 10^{-8}$	1,17	0,45	56/89
<sup>75</sup> SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SeII 34	S 8	Ort 300	764	$4,81 \cdot 10^{-8}$	2,94	0,98	0,26/0,02

Den Daten ist zu entnehmen, daß die mit dem in [21] angegebenen Auswerteverfahren abgeleiteten  $K_d$ -Werte meist kleiner sind als die im Batchversuch bestimmten  $R_S/R_D$ -Werte. Nur die am  $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$  ermittelten  $K_d$ - und  $R_S/R_D$ -Werte stimmen gut überein.

### 3.5.1.3.2. Auswertung nach einem geänderten Verfahren

#### 3.5.1.3.2.1. Berechnungsverfahren

Eine Überprüfung des in [21] angegebenen Auswerteverfahrens ergab, daß die gemessenen Unterschiede der  $K_d$ - und  $R_S/R_D$ -Werte nicht in der experimentellen Technik sondern im rechnerischen Ansatz begründet sein dürften. Bei der Auswertung sollten deshalb folgende Zusammenhänge beachtet werden:

1. Nach [30] kann die in der Zeit  $t$  [s] durch eine dünne ebene Platte der Dicke  $L$  [cm] diffundierte Substanzmenge  $Q_t$  mit Hilfe von Gl. 3-23 berechnet werden:

$$\frac{Q_t}{L \cdot c_1} = \frac{D \cdot t}{L^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-Dn^2 \pi^2 t/L^2) \quad (3-23)$$

( $D$  = Diffusionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ].  $c_1$  = Konzentration der diffundierenden Substanz). Für lange Diffusionszeiten ( $t \rightarrow \infty$ ) gilt somit näherungsweise

$$Q_t = \frac{Dc_1}{L} \left( t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad (3-24)$$

Durch Auftragung von  $Q_t$  gegen  $t$  werden deshalb Gerade erhalten, die die Zeitachse bei

$$t_D = \frac{L^2}{6D} \quad (3-25)$$

schneiden ( $t_D$  = Durchbruchzeit [s]). Nach Umformung folgt außerdem aus Gleichung 3-24 mit den Meßzellenparametern  $V$  (= Volumen der inaktiven Probenseite bei  $t = 0$ ) und  $F$  (= Fläche des Gesteinsschnitts)

$$\frac{c_2}{c_1} \cdot \frac{V \cdot L}{F} = D (t - t_D), \quad (3-26)$$

wobei  $c_2 \cdot V = Q_t$  in der Diffusionszeit  $t$ .

2. Nach Gleichung 3-26 kann der Diffusionskoeffizient  $D$  eines durch eine Gesteinsprobe diffundierenden Radionuklids aus der Steigung des geraden Teils der  $(c_2 - t)$ -Durchbruchskurve abgeleitet werden:

$$D = \frac{\frac{c_2''}{c_1} \frac{V \cdot L}{F} - \frac{c_2'}{c_1} \frac{V \cdot L}{F}}{t'' - t'} \quad (3-27)$$

In Gleichung 3-27 bedeuten:

$c_2''$ ,  $c_2'$  = Radionuklidkonzentration auf der inaktiven Versuchsseite nach der Zeit  $t_2''$  bzw.  $t_2'$  in [ipm/ml]

$c_1$  = Radionuklidkonzentration zu Versuchsbeginn [ipm/ml]

$F$  = Gesteinsfläche ( $\hat{=} 4$  [cm<sup>2</sup>])

$L$  = Gesteinsdicke [cm]

$V$  = Volumen des Probengefäßes auf der zu Versuchsbeginn inaktiven Seite.

Dieser Diffusionskoeffizient ergibt sich auch aus der durch Extrapolation des geraden Teils der Durchbruchskurve ableitbaren Durchbruchzeit  $t_D$ , wie es das Schema der Abb. 3-27 andeutet.

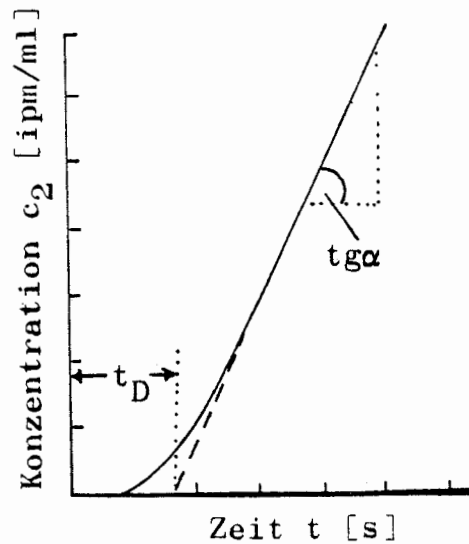


Abb. 3-27 Schema der Durchbruchskurve zur Ableitung der Diffusionskoeffizienten D

3. Da für den in [21] zur Berechnung eingeführten Kapazitätsfaktor gilt

$$\alpha = \frac{6 \cdot t_D \cdot D}{L^2}, \quad (3-28)$$

ist nach Einsetzen der Gleichung 3-25 in Gleichung 3-24 zu erwarten:  $\alpha \approx 1$ . Es erscheint deshalb problematisch, den aus dem linearen Abschnitt der Durchbruchskurve abgeleiteten Diffusionskoeffizienten D mit der nach Gleichung 3-24 verknüpften Durchbruchzeit  $t_D$  zu kombinieren.

Zwischen dem durch Sorptionseffekte beeinflußten Diffusionskoeffizienten D (dem sog. scheinbaren Diffusionskoeffizienten  $D_a$ ) und dem von Sorptionseffekten unbeeinflußten Diffusionskoeffizienten  $D_p$  der Porenlösung läßt sich jedoch ein für die Berechnungen wichtiger Zusammenhang ableiten.

Zum einen gilt allgemein für den Verzögerungsfaktor

$$r_D \hat{=} \frac{v_p}{v_T} = 1 + \varrho \cdot \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \cdot K_d, \quad (3-29)$$

so daß für die Transportgeschwindigkeit  $v_T$  eines Nuklids unter der Wirkung von Sorptionseinflüssen angesetzt werden kann:

$$v_T = \frac{v_p}{1 + \varrho \cdot \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon} \cdot K_d} \quad (3-30)$$

( $v_p$  = Nuklidgeschwindigkeit in der von Sorptionseinflüssen unbeeinflussten Lösung).

Zum anderen ergibt sich näherungsweise Proportionalität zwischen  $v_T$  und  $D_a$  einerseits und  $v_p$  und  $D_p$  andererseits, wenn der Transport der Nuklide näherungsweise nur durch Diffusion erfolgt.

D.h., in den Diffusionszellen kann mit dem Zusammenhang [31] gerechnet werden

$$D_a = \frac{D_p}{1 + K_d \cdot \varrho \cdot \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon}} \quad (3-31)$$

( $\varrho$  = Dichte.  $\epsilon$  = Porosität des Gesteins).

Darüber hinaus entspricht der aus den Durchbruchkurven ableitbare Diffusionskoeffizient  $D$  dem scheinbaren Diffusionskoeffizienten  $D_a$ , so daß gilt:

$$t_D = \frac{L^2}{6 D_a} \quad (3-32)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3-31 in Gleichung 3-32 wird somit eine Grundsatzgleichung erhalten, die die gemessene Durchbruchzeit  $t_D$  u.a. mit dem Verteilungskoeffizienten  $K_d$ , dem von der Sorption unbeeinflussten Diffusionskoeffizienten  $D_p$ , der Dichte  $\varrho$  und der Porosität  $\epsilon$  verbindet:

$$t_D = \frac{L^2 \left( 1 + K_d \cdot \varrho \cdot \frac{(1-\epsilon)}{\epsilon} \right)}{6 \cdot D_p} \quad (3-33)$$

4. Gleichung 3-33 bildet die Grundlage zur Berechnung von  $K_d$ -Werten aus den bei Diffusionsversuchen bestimmten Durchbruchzeiten  $t_D$ . Aus Gleichung 3-33 folgt nämlich:

$$K_d = \frac{t_D \cdot 6 \cdot D_p}{\varrho \cdot \left( \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \cdot L^2} - 1 \quad (3-34)$$

Die Problematik der  $K_d$ -Bestimmung liegt nun jedoch vor allem darin, daß der Diffusionskoeffizient  $D_p$  nicht dem geraden Teil der Durchbruchkurve entnommen werden kann ( $\hat{=} D_a$ ).  $D_p$  muß entweder Literaturangaben (näherungsweise) entnommen oder in speziellen Messungen bestimmt werden.

In diesem Zusammenhang darf nicht übersehen werden, daß einige Kationen in Porenlösungen größere Diffusionskoeffizienten aufweisen können als in ungestörten wässrigen Lösungen ( $\hat{=} D_w$ ). Beispielsweise werden in [22] für die Diffusionskoeffizienten von  $\text{Sr}^{2+}$  angegeben:  $D_p \simeq 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $D_w \simeq 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . D.h., die Übernahme von Literaturwerten in Gleichung 3-32 kann problematisch

werden. Zur Kontrolle der Richtigkeit der verwendeten  $D_p$ -Werte erscheint es deshalb angebracht, die aus dem linearen Teil der Durchbruchkurven mittels Gleichung 3-27 bestimmten Diffusionskoeffizienten  $D$  mit rechnerisch ermittelten  $D_a$ -Werten (Gleichung 3-31) zu vergleichen.

### 3,5,1,3,2,2. Ergebnisse und Folgerungen

Tab. 3-65 stellt einige der nach der neuen Auswertemethode erhaltenen Ergebnisse zusammen. Es handelt sich bei den Ergebnissen jedoch nur um vorläufige Daten, da die in Gleichung 3-34 eingesetzten Diffusionskoeffizienten  $D_p$  bisher nur geschätzt werden konnten.

Tab. 3-65 Zusammenstellung einiger nach Gl. 3-34 aus Diffusionsmessungen abgeleiteter (vorläufiger)  $K_d$ -Werte.

Probe	System	$D_p$ [cm <sup>2</sup> /s]	$t_D$ [h]	$K_d$ aus $\alpha$ [ml/g]	$K_d$ neu [ml/g]	$R_S/R_D$ [ml/g]
Ni KZ 11	Lamar- cki Pl./ Söhlde	$1,2 \cdot 10^{-5}$	92	0,01	7,3	50/71
U KZ 16a	Erzkalke/ Strecke 670	$1,2 \cdot 10^{-5}$	1730	0,27	15	5,1/7,5
U KZ 20	Rotplä- ner/ Söhlde	$2,5 \cdot 10^{-6}$	2611	0,31	16	9/11
U KZ 23	Lamar- cki Pl./ Söhlde	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1991	1,43	36	8,6/ 9,6
U KZ 24	Rhoto- magensis Pl./Söhlde	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1564	2,4	19	15,8/ 17,5
Ra KZ 10	Rotpläner/ Söhlde	$2 \cdot 10^{-4}$	315	0,22	726	886
Ra KZ 25	Rhotomagen- sis Pl./Söhlde	$2 \cdot 10^{-4}$	504	0,48	541	264/ 274



Trotz der genannten Einschränkungen erkennt man, daß im allgemeinen eine verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen den aus Diffusionsmessungen abgeleiteten  $K_d$ -Werten und den aus Batchversuchen ermittelten  $R_S/R_D$ -Werten besteht. Diffusionsmessungen könnten somit durchaus von Bedeutung für die Absicherung von Batch- und Säulenversuchen werden.

#### 4. Chemische und geochemische Einordnung der an Konrad-Deckgebirgsschichten gemessenen Sorptions- und Desorptionsparameter

##### 4.1. Fehlerbetrachtung

##### 4.1.1. Fehlerursachen

Die Messungen von Sorptions( $R_S$ )- und Desorptions( $R_D$ )-Werten können u.a. beeinflusst werden

- durch Nachbildung von Eisenhydroxid
- durch eine oberflächliche Oxidation der Gesteinsproben
- durch Veränderungen des pH- und Eh-Wertes der Grundwässer
- durch fehlerhafte Einwaagen bzw. Vorgaben der Wasservolumina
- durch Veränderungen der Grundwässer bei der pH-Einstellung mit NaOH oder HCl nach der Nuklidzugabe
- durch abweichende irreversible Kolloidbildungen aufgrund einer geringen Über- bzw. Unterschreitung des pH-Werts bei der pH-Einstellung
- durch Verstopfen der Filterporen durch größere Teilchen ( $d > 0,40 \mu\text{m } \emptyset$ ), wie Kieselsäure etc.
- durch fehlerhafte Filter
- durch Fehler der Radionuklidbestimmung.

##### 4.1.2. Abschätzung der Fehler

Für die auf zufällige Gerätefehler (z.B. auf die Elektronikdrift, Störimpulse usw.), auf Fehler der Impulszählung und auf die Probenvorbereitung zurückgehende prozentuale Standardabweichung kann ein Bereich von 1 - 4 % angenommen werden. Die Berechnung der Standardabweichung aus ge-

messenen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werten ergibt jedoch für das Gesamtverfahren weit über 1 - 4 % liegende Werte, so daß mit einem verhältnismäßig hohen Anteil der radiochemischen Versuchsführung am Gesamtfehler gerechnet werden muß. Für die Standardabweichung der Batchversuche ist dabei ohne Radionuklidmessung ein von der Art der Radionuklide und der Größe der  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte abhängiger Bereich von 3 - 25 % anzunehmen.

#### 4.2. Vergleich der $R_S/R_D$ -Daten mit Literaturwerten

Die an den Konrad-Systemen (Gesteins-Wasserproben der Tab. 2-1) bestimmten  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte der geprüften Radionuklide können nur eingeschränkt mit Literaturdaten verglichen werden, da

- nur wenige Werte vorliegen
- die Versuchsbedingungen von den Konrad-Systemen abweichen
- für die Nuklide Ac, Ni und Mo keine Verteilungskoeffizienten geologischer Systeme verfügbar sind.

Der in Tab. 4-1 gegebene Vergleich stellt deshalb nur eine vereinfachende Näherung dar.

Tab. 4-1 Vergleich der an Gesteins-Wasser-Systemen des Konrad-Deckgebirges gemessenen  $R_S/R_D$ -Werte mit Literaturangaben (vgl. [32]).

Nuklid	$R_S/R_D$ -Bereich (Konrad) [ml/g]	$K_d$ (nach [32]) [ml/g]
U	1,3 - 188	2 - 20
Th	195 - $1,5 \cdot 10^4$	100 - 500

Nuklid	$R_S/R_D$ -Bereich (Konrad) [ml/g]	$K_d$ (nach [32]) [ml/g]
Ra	1,0 - 637	5 - 50
Pb	88 - $8 \cdot 10^3$	2 - 5
Ac	25 - $3,5 \cdot 10^3$	100 - 200*
Se	0,26 - 22	5 - 20
Ni	1,8 - 203	-
Mo	0,7 - 586	-

Anmerkung: \*Vergleich mit Cm

#### 4.3. Geochemische Einordnung

Eine Einordnung der mittels Batchtechnik gemessenen  $R_S$ - und  $R_D$ -Werte in das für Böden und Oberflächenwässer ableitbare geochemische Beweglichkeitsfeld (vgl. [1]) kann ebenfalls nur mit Vorbehalt erfolgen. Bemerkenswert erscheint jedoch, daß Radium, Uran, Molybdän, Selen und Nickel nach dem aus Ionenladung und Ionenradius festgelegten Beweglichkeitsfeld im Einklang mit  $R_S$ - und  $R_D$ -Messungen (vgl. Übersicht in Tab. 4-2) zu den "beweglichen" Ionen und Thorium und Protactinium zu den "unbeweglichen" Nukliden zählen. Blei scheint jedoch aufgrund der nicht zu vernachlässigenden Neigung zur Bildung polymerer Hydrolyseprodukte, wie  $Pb_2OH^{3+}$ ,  $Pb_4(OH)_4^{4+}$  etc., in Abweichung vom geochemischen Migrationsfeld, zu den wenig beweglichen Elementen zu gehören.

Tab. 4-2 Abstufung der Migrationsfähigkeit aufgrund der gemessenen  $R_S$ - und  $R_D$ -Bereiche

Nuklid	$R_S$ -Bereich [ml/g]	$R_D$ -Bereich [ml/g]	Normale Geochemische Beweglichkeit
Mo	0,4 - 318	0,4 - 586	beweglich
Se	0,2 - 9,6	0,2 - 22	beweglich
U	1,3 - 115	1,3 - 188	beweglich
Ra	1,0 - 442	1,5 - 637	beweglich
Ni	1,8 - 99	2,7 - 203	beweglich
Ac	25 - $3,5 \cdot 10^3$	32 - $3,5 \cdot 10^3$	mäßig be- weglich
Pb	88 - $5,9 \cdot 10^3$	122 - $8,8 \cdot 10^3$	wenig be- weglich
Pa	692 - $2 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^3$ - $1 \cdot 10^4$	unbeweglich
Th	195 - $9 \cdot 10^3$	235 - $1,5 \cdot 10^4$	unbeweglich

Anmerkung: Pa-Werte aus [13]

Nach Tab. 4-2 kann somit eine Migrationstendenz in der Reihenfolge

Se  $\gg$  Mo  $\gg$  U  $\gg$  Ra  $\gg$  Ni  $\gg$  Ac  $\gg$  Pb  $\gg$  Th  $\gg$  Pa

angenommen werden. In Abb. 4-1 wird abschließend noch versucht, diese Zuordnung im geochemischen Beweglichkeitsfeld anzudeuten.

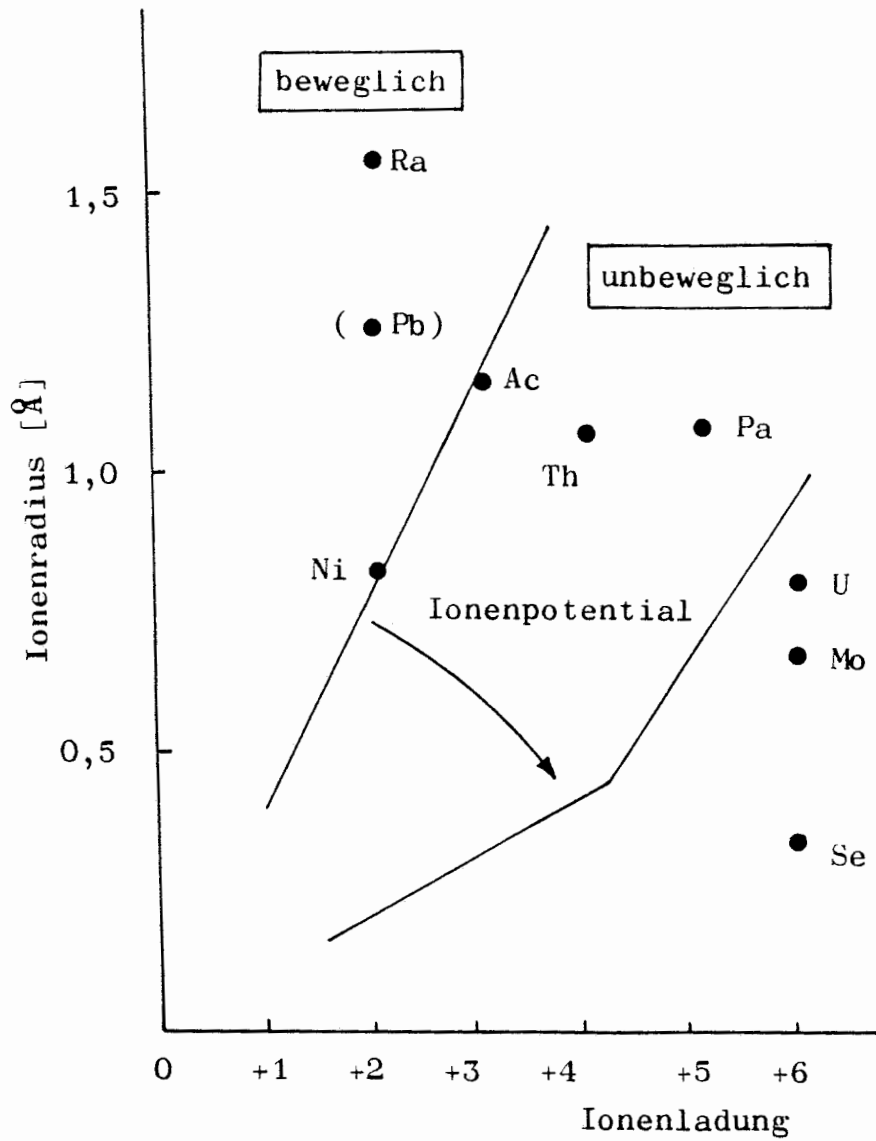


Abb. 4-1 Einordnung von U, Ra, Ac, Pb, Pa, Th, Ni, Mo und Se in das geochemische Beweglichkeitsfeld (Beweglichkeitsgrenzen nach [1]).

5. Literaturverzeichnis

- [1] Rose, A.W., Hawkes, E.E. and Webb, J.S.: Geochemistry in Mineral Exploration. Second Edition. Academic Press, London-New York, 1979
- [2] Andreyev, M.I. and Chernyayev: Migration capacity of metals in the supergene zone of sulfide deposits. *Geochemistry International* 12 (6), 84 (1975)
- [3] Tsunogai, S., Yonemaru, I. and Kusakabe, M.: Post depositional migration of Cu, Zn, Ni, Co, Pb and Ba in deep sea sediments. *Geochemical Journal* 13, 239 (1979)
- [4] Titayeva, N.A., Taskayev, A.I., Ovchenkov, V.Ya., Aleksakhin, R.M. and Shuktomova, I.I.: U, Th, and Ra isotope compositions in soils in prolonged contact with radioactive stratal waters. *Geochemistry International* 14 (5), 57 (1977)
- [5] Meier, H. and Hecker, W.: Radioactive halos as possible indicators for geochemical processes in magmatites. *Geochemical Journal* 10, 185 (1976)
- [6] Dall'Aglio, M.: A study of the circulation of uranium in the supergene environment in the Italian Alpine Range. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 47 (1971)
- [7] Beneš, P.: Physicochemical forms and migration in continental waters of radium from uranium mining and milling. IAEA-SM-257/84. Symposium Knoxville, Tennessee, USA, 27-31 July 1981
- [8] Brookins, D.C.: *Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal*. Springer-Verlag. New York-Berlin-Heidelberg-Tokyo. 1984
- [9] Andersson, K., Torstenfeldt, B. and Allard, B.: Sorption of Radionuclides in Geologic Systems. KBS Technical Report 15.06.1983

- [10] Barney, G.S.: Evaluation of Methods for Measurement of Radionuclide Distribution in Groundwater/Rock Systems, RHO-BWI-LD-47. Informal Report. August 1981
- [11] Erdal, B.R., Bayhurst, B.P., Crowe, B.M., Daniels, W.R., Hoffman, D.C., Lawrence, F.O., Smyth, J.R., Thompson, J.L., and Wolfsberg, K.: Laboratory studies of radionuclide transport in geologic media. IAEA-SM-243/37. Symposium Helsinki 2. - 6. Juli 1979
- [12] RWMC/OECD: Geological Disposal of Radioactive Waste. Nuclear Energy Agency, Paris, 1982
- [13] Meier, H., Zimmerhackl, E., Zeitler, G., Menge, P. und Hecker, W.: Abschlußbericht Konrad I für PTB, 31.12.1984
- [14] Staatliches Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg. Zwischenbericht "Endlager Gorleben" vom 31.12.1984
- [15] Meier, H., Zimmerhackl, E., Zeitler, G., Menge, P. und Hecker, W.: Abschlußbericht für das Vorhaben Nuklidmigration im Deckgebirge des Endlagerorts Gorleben, 30.6.1984
- [16] Maass, K.E. and Huf, A. (eds): Standardization of methods for measuring migration of radionuclides in Geomedia. Proceedings of the U.S./FRG Bilateral Workshop, held in Berlin and Munich, October 25-29, 1982, published Juli 1983
- [17] Klotz, D. und Hirth, H.: Vergleich verschiedener Verfahren zur Bestimmung der Sorption wäßriger Radionuklid-Lösungen an Lockergesteinen. Deutsche Gewässerkundliche Mitt. 26, 128 (1982)
- [18] Relyea, J.F.: Status Report: Column Method for Determining Retardation Factors. PNL-4031 UC-70. November 1981



- [19] Albertsen, M. und Mattheß, G.: Ausbreitung von Radionukliden im oberflächennahen Boden. PSE-Nr. 80/13. November 1979
- [20] Wolter, R., Mühlenweg, U., Gehler, S., Barke, G., Sammler, H., und Brühl, H.: Ausbreitung von Radionukliden (Zr, Nb, Tc, Ru, J) im oberflächennahen Boden und in Lockergesteinen. PSE-Nr. 80/16. November 1979
- [21] Bradbury, M.H., Lever, D. and Kinsey, D.: Aqueous Phase Diffusion in Crystalline Rock: In Scientific Basis for Radioactive Waste Management V (W. Lutze, ed.), 1982, Elsevier Science Publ., pp. 569
- [22] Eriksen, T.E. and Jacobsson, A.: Diffusion in Clay- Experimental Techniques and Theoretical Models. SKBF/KBS. 1984-06-28
- [23] Meier, H., Zimmerhackl, E., Zeitler, G. und Menge, P.: The static or batch method for testing the sorptive and desorptive characteristics of geologic media. In Proceedings of the U.S./FRG Bilateral Workshop, 25. - 29.10.1982, pp. 37
- [24] Meier, H., Zimmerhackl, E., Zeitler, G., Menge, P. and Hecker, W.: The dependence of distribution coefficients on solution-to-solid ratios. International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Lindau, October 8 - 12, 1984
- [25] Allard, B.: "Solubilities of Actinides in Neutral or Basic Solutions" (Ed. Edelstein, N.) Proc. of Actinides-81 Conf., p. 553-580, Pergamon Press, Oxford, 1982
- [26] Schweingruber, M.: Löslichkeits- und Speziationsberechnungen für U, Pu, Np und Th in natürlichen Grundwässern. EIR-Bericht Nr. 449, Würenlingen, November 1981

- [27] Baes, C.F. and Mesmer, R.E.: The Hydrolysis of Cations. J. Wiley & Sons, New York - London-Sidney, 1974, pp. 136
- [28] Kerrisk, J.F.: Solubility limits on Radionuclide Dissolution at a Yucca Mountain Repository. LA-9995-MS. May 1984
- [29] Brühl, H.: Ergebnisbericht für das Projekt "Endlager radioaktiver Abfälle in der Schachtanlage Konrad". Institut für Angewandte Geologie der FUB. 31.12.1984, Seite 4 und 8
- [30] J. Crank: The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford, 1975
- [31] B. Torstenfelt, H. Kipatsi, K. Andersson, B. Allard and U. Olofsson: Transport of Actinides through a Bentonite Backfill. In Scientific Basis for Radioactive Waste Management V (W. Lutze, ed.), 1982, Elsevier Science Publ., pp. 659
- [32] Krauskopf, K.B. (Board on Radioactive Waste Management) in: A Study of the isolation System for Geologic Disposal of Radioactive Wastes. National Academy Press. Washington, D.C. 1983, pp. 147.

## 6. Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

6.1. <u>Tabellen</u>		Seite
Tab. 2-1	Übersicht der zur Bearbeitung vorgelegten Gesteinsproben (nach SE 1.4/9K/2242, 17-19/SF. 24.7.1985)	3
Tab. 2-2	Analytische Angaben über die für die Untersuchungen eingesetzten Wasserproben	4
Tab. 2-3	Zur Verteilungsmessung eingesetzte Radionuklide	7
Tab. 2-4	LSC-Kalibrierdaten von Se-75. Szintillator Optifluor (15 ml) mit 1 ml schwach mineralisiertem Wasser	14
Tab. 2-5	LSC-Kalibrierdaten von Se-75. Szintillator Quickszint (15 ml) mit 1 ml stark mineralisiertem Wasser	14
Tab. 2-6	Faktorbestimmung $\bar{F}$ ( $= I_{LSC}/I_{\gamma}$ ) : Se-75	16
Tab. 2-7	LSC-Kalibrierdaten von Mo-93. Szintillator Optifluor (15 ml) in 1 ml schwach mineralisiertem Wasser. Meßzeit: 10 min.	19
Tab. 2-8	Reale Nachweisgrenzen $C_{g,real}$ (P = 95 %) der eingesetzten Radionuklide	20
Tab. 2-9	Bei Batchversuchen meist eingesetzte Konzentrationsbereiche der Radionuklide	20
Tab. 3-1	Sr- und Cs-Gehalte der Konrad-Festgesteinsproben in $\mu\text{g/g}$ (bzw. ppm). Sr: AAS-Messung. Cs: Flammenphotometrische Bestimmung	35
Tab. 3-2	U-, Th- und K-Gehalte der Konrad-Festgesteinsproben in $\mu\text{g/g}$ (ppm) bzw. %. Jeweils 3 Einzelbestimmungen	37

	Seite	
Tab. 3-3	Spezifische Oberflächen der Konrad-Festgesteinsproben. Messung im AERA-Meter (BET)	38
Tab. 3-4	Zusammenstellung der Ergebnisse der Lagerungsversuche im Ⓐ schwach mineralisierten Söhlde- wasser (konditioniert mit Gestein "Sorption 1") Ⓑ stark mineralisierten Hilswasser (konditioniert mit Gestein "Sor- ption 4")	43
Tab. 3-5	Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttel- zeit auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Uran(VI). Doppelbestimmungen. System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$	45
Tab. 3-6	Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Radium. Dop- pelbestimmungen. System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$	45
Tab. 3-7	Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttel- zeit auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Thorium. Doppelbestimmungen. System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$	46
Tab. 3-8	Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttel- zeit auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Actinium. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$ . System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser	46
Tab. 3-9	Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Blei. Doppel- bestimmungen. $V/M \approx 1,1$ . System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser	47
Tab. 3-10	Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Nickel. Dop- pelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$ . System: Gestein "Sorption 4"/Hilswasser	47

	Seite
Tab. 3-11 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Selenit. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$ . System: Gestein "Sorptions 4"/Hilswasser	48
Tab. 3-12 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Selenat. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$ . System: Gestein "Sorptions 4"/Hilswasser	48
Tab. 3-13 Einfluß der Kontakt- bzw. Schüttelzeit auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Molybdän. AAS-Auswertung. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1,1$	49
Tab. 3-14 V/M-Einfluß beim U-233 auf $R_S/R_D$ -Werte System "Sorptions 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml	50
Tab. 3-15 V/M-Einfluß beim Ra-226 auf $R_S/R_D$ -Werte. System "Sorptions 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml	51
Tab. 3-16 V/M-Einfluß beim Th-228 auf $R_S/R_D$ -Werte. System "Sorptions 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml	51
Tab. 3-17 V/M-Einfluß beim Ac-227 auf $R_S/R_D$ -Werte. System "Sorptions 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml	52
Tab. 3-18 V/M-Einfluß beim Pb-210 auf $R_S/R_D$ -Werte. System "Sorptions 3"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml	53

	Seite
Tab. 3-19 V/M-Einfluß beim Molybdän auf $R_S/R_D$ -Werte. System "Sorption 1"/Söhldewasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml	54
Tab. 3-20 V/M-Einfluß beim Molybdän auf $R_S/R_D$ -Werte System "Sorption 5"/Hilswasser. Doppelbestimmungen. Versuchsdauer: 21 Tage. Lösungsvolumen: 7 ml	54
Tab. 3-21 pH-Abhängigkeit der $R_S/R_D$ -Werte von U-233. System "Sorption 4"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	55
Tab. 3-22 pH-Abhängigkeit der $R_S/R_D$ -Werte von Ra-226. System "Sorption 4"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	56
Tab. 3-23 pH-Abhängigkeit der $R_S/R_D$ -Werte von Th-228. System "Sorption 4"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	57
Tab. 3-24 pH-Einfluß auf die $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Ac-227. System "Sorption 4"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	58
Tab. 3-25 pH-Abhängigkeit der $R_S/R_D$ -Werte von Pb-210. System "Sorption 4"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	58
Tab. 3-26 pH-Abhängigkeit der $R_S/R_D$ -Werte von Ni-63. System "Sorption 4"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	59
Tab. 3-27 Konzentrationsabhängigkeit der $R_S/R_D$ -Werte von Uran (markiert mit U-233). System "Sorption 3"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen. $T = 15^{\circ} C$ .	60

	Seite
Tab. 3-28 Konzentrationsabhängigkeit der $R_S/R_D$ - Werte von Thorium (markiert mit Th-228). System "Sorption 3"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	61
Tab. 3-29 Konzentrationsabhängigkeit der $R_S/R_D$ - Werte von Blei (markiert mit Pb-210). System "Sorption 3"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen. $T = 15^{\circ} C$	62
Tab. 3-30 Konzentrationsabhängigkeit der $R_S/R_D$ - Werte von Nickel (markiert mit Ni-63). System "Sorption 3"/Hilswasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen. $T = 15^{\circ} C$	63
Tab. 3-31 Einfluß von NaCl auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Uran-233 am System Sorption 1/Söhlde- wasser. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1$	64
Tab. 3-32 Einfluß von NaCl auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Radium-226 am System Sorption 1/Söhlde- wasser. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1$	64
Tab. 3-33 Einfluß von NaCl auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Thorium-228 am System Sorption 1/Söhlde- wasser. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1$	65
Tab. 3-34 Einfluß von NaCl auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Actinium am System Sorption 1/Söhlde- wasser. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1$	66
Tab. 3-35 Einfluß von NaCl auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Blei-210 am System Sorption 1/Söhlde- wasser. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1$	67
Tab. 3-36 Einfluß von NaCl auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Nickel-63 am System Sorption 1/Söhlde- wasser. Doppelbestimmungen. $V/M \approx 1$	67

	Seite
Tab. 3-37 Einfluß von $\text{NaHCO}_3$ auf $R_S$ - und $R_D$ - Werte von Uran-233 am System Sorp- tion 1/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$ . Dop- pelbestimmungen	68
Tab. 3-38 Einfluß von $\text{NaHCO}_3$ auf $R_S$ - und $R_D$ - Werte von Thorium-228 am System Sorp- tion 1/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$ . Dop- pelbestimmungen	69
Tab. 3-39 Einfluß von $\text{NaHCO}_3$ auf $R_S$ - und $R_D$ - Werte von Blei-210 am System Sorp- tion 1/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$ . Dop- pelbestimmungen	69
Tab. 3-40 Einfluß von $\text{NaHCO}_3$ auf $R_S$ - und $R_D$ - Werte von Nickel-63 am System Sorp- tion 1/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$ . Dop- pelbestimmungen	70
Tab. 3-41 Einfluß von $\text{NaHCO}_3$ auf $R_S$ - und $R_D$ - Werte von Radium-226 am System Sorp- tion 1/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$ . Dop- pelbestimmungen	70
Tab. 3-42 Einfluß von $\text{NaHCO}_3$ auf $R_S$ - und $R_D$ - Werte von Actinium-227 am System Sorption 1/Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	71
Tab. 3-43 EDTA-Einfluß auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von U-233. $V/M \approx 1$ . System Sorption 1/ Söhldewasser. Doppelbestimmungen	72
Tab. 3-44 EDTA-Einfluß auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Th-228. $V/M \approx 1$ . System Sorption 1/ Söhldewasser. Doppelbestimmungen	72
Tab. 3-45 EDTA-Einfluß auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Ac-227. $V/M \approx 1$ . System Sorption 1/ Söhldewasser. Doppelbestimmungen	73



	Seite
Tab. 3-46 EDTA-Einfluß auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Pb-210. $V/M \approx 1$ . System Sorption 1/ Söhldewasser. Doppelbestimmungen	73
Tab. 3-47 EDTA-Einfluß auf $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Ni-63. $V/M \approx 1,1$ . System Sorption 1/ Söhldewasser. Doppelbestimmungen	74
Tab. 3-48 Maranilsäure-Einfluß auf die $R_S$ - und $R_D$ -Werte von Th-228. Gestein u/m Cenoman. Doppelbestimmungen. $M = 6$ g. $V = 7$ ml. Maranilgehalt: 1 mg/ml	75
Tab. 3-49 Sorption von Ni-63 im System Cenoman/ Söhldewasser. $V/M \approx 1,1$ . BET = $14 \text{ m}^2/\text{g}$	83
Tab. 3-50 Sorption von Ni-63 im System Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670. $V/M \approx 1,1$ . BET = $32,9 \text{ m}^2/\text{g}$ . Anmerkung: $c_L$ und $c_{ad}$ sind Mittelwerte aus Sorptions-/Desorptionsmessungen	86
Tab. 3-51 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für U-233. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	89
Tab. 3-52 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für Th-228. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	90
Tab. 3-53 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für Ra-226. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	91
Tab. 3-54 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für Ac-227. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	92
Tab. 3-55 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofile für Pb-210. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	93
Tab. 3-56 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für Ni-63. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	94
Tab. 3-57 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$ . $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	95

	Seite
Tab. 3-58 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_3$ . $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen	96
Tab. 3-59 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für Mo-93. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen. LSC- Messung ( $c \approx 7 \cdot 10^{-8}$ mol/l)	97
Tab. 3-60 $R_S/R_D$ -Verteilungsprofil für Molybdän. $V/M \approx 1,1$ . Doppelbestimmungen. AAS- Messung ( $c \approx 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l)	98
Tab. 3-61 Säulenparameter und Verzögerungsfaktoren $r_D$ für U-233, Ra-226, Ni-63, $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_3$ und $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$	105
Tab. 3-62 Säulenparameter und Verzögerungsfaktoren $r_D$ für Th-228 und Ac-227. Säulendurchmesser: 2 cm. Füllhöhe: 12 cm	106
Tab. 3-63 Vergleich zwischen Säulen- und Batchversuchen. Säulenparameter s. Tab. 3-61 und 3-62. (Anm.: Adsorption auf der Säule = S [%])	106
Tab. 3-64 Aus Diffusionsmessungen abgeleitete Migrations- und Verteilungsparameter (vgl. Abb. 3-16 bis 3-26)	120
Tab. 3-65 Zusammenstellung einiger nach Gl. 3-34 aus Diffusionsmessungen abgeleiteter (vorläufiger) $K_d$ -Werte	126
Tab. 4-1 Vergleich der an Gesteins-Wasser-Systemen des Konrad-Deckgebirges gemessenen $R_S/R_D$ -Werte mit Literaturangaben (vgl. [32])	129
Tab. 4-2 Abstufung der Migrationsfähigkeit aufgrund der gemessenen $R_S$ - und $R_D$ -Bereiche	131

6.2. <u>Abbildungen</u>		Seite
Abb. 2-1	LSC-Spektrum von Se-75 in schwach mineralisiertem Söhldewasser. Optifluor. Tricarb	12
Abb. 2-2	Kalibriergerade der LSC-Messung von Se-75 als Selenit. Schwach mineralisiertes Wasser: Messung mit 15 ml Optifluor	13
Abb. 2-3	Kalibriergerade der LSC-Messung von Se-75 als Selenat. Schwach mineralisiertes Wasser: Messung mit 15 ml Optifluor	13
Abb. 2-4	Gammapektrum von 10 µl <sup>75</sup> Selenit-Stamm-lösung (aufgefüllt auf 6 ml). Bohrloch-Ge(Li)-Detektor (mit Elvira)	15
Abb. 2-5	LSC-Spektrum von Mo-93 in schwach mineralisiertem Wasser. Optifluor. Tricarb	17
Abb. 2-6	Kalibriergerade der LSC-Messung von Mo-93. Schwach mineralisiertes Wasser: Messung mit 15 ml Optifluor	18
Abb. 3-1	Lagerungsverhalten von Th-228 in Wasserproben. Ⓐ Schwach mineralisiertes Söhldewasser (konditioniert mit Gestein "Sorption 1") Ⓑ Stark mineralisiertes Hilswasser (konditioniert mit Gestein "Sorption 4")	40
Abb. 3-2	Lagerungsverhalten von Ac-227 in Wasserproben. Ⓐ Schwach mineralisiertes Söhldewasser (konditioniert mit Gestein "Sorption 1") Ⓑ Stark mineralisiertes Hilswasser (konditioniert mit Gestein "Sorption 4")	41
Abb. 3-3	Lagerungsverhalten von Pb-210 in Wasserproben. Ⓐ Schwach mineralisiertes Söhldewasser (konditioniert mit Gestein "Sorption 1") Ⓑ Stark mineralisiertes Hilswasser (konditioniert mit Gestein "Sorption 4")	42

	Seite	
Abb. 3-4	Einfluß der Schüttelzeit auf den Temperaturverlauf des Sorptionskoeffizienten von Ni-63 im System Fladentonstein/Wasser Strecke 670. $V/M \approx 1,1$	76
Abb. 3-5	Diagramm zur $Pb(OH)_2^0$ -Bildung und Hydroxokomplexbildung (mit $pK_L = 15,6$ )	79
Abb. 3-6	Diagramm zur $Ac(OH)_3$ -Bildung (mit $pK_L = 18,49$ )	80
Abb. 3-7	Auftragung von $c_L/c_{ad}$ gegen $c_L$ für die Ni-Adsorption im System Cenoman/Söhlde- wasser	84
Abb. 3-8	Adsorptionsisotherme für Nickel im System Cenoman/Söhlde- wasser. Kenngrößen: $b_{5max} = 7,4 \cdot 10^{-4}$ [mol/g] $k_1 = 1,03 \cdot 10^5$ ● Meßwerte    ○ Rechenwerte (Gl. 3-20)	85
Abb. 3-9	Auftragung von $c_L/c_{ad}$ gegen $c_L$ für die Ni-Adsorption im System Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670	87
Abb. 3-10	Adsorptionsisotherme für Nickel im System Heersumer Schichten/Wasser Strecke 670. Kenngrößen: $b_{5max} = 3,5 \cdot 10^{-4}$ [mol/g] und $k_1 = 1,28 \cdot 10^5$ ● Meßwerte    ○ Rechenwerte (Gl. 3-20)	88
Abb. 3-11	Konzentrationsdurchgangskurven für U-233 und $^3H^1HO$ am System Sorption 10/Wasser Ort 300. Säule 2 cm Ø. 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 1$ ml/h	102
Abb. 3-12	Konzentrationsdurchgangskurven für Ra-226 und $^3H^1HO$ am System Sorption 5/Hilswasser. Säule 2 cm Ø. 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 0,95$ ml/h	103

	Seite	
Abb. 3-13	Konzentrationsdurchgangskurven für Ni-63 und ${}^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Sorption 5/Hilswasser. Säule 2 cm $\emptyset$ . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 0,9$ ml/h	103
Abb. 3-14	Konzentrationsdurchgangskurven für $\text{Na}_2{}^{75}\text{SeO}_3$ und ${}^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Sorption 7/Wasser Ort 300. Säule: 2 cm $\emptyset$ . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 0,95$ ml/h	104
Abb. 3-15	Konzentrationsdurchgangskurven für $\text{Na}_2{}^{75}\text{SeO}_4$ und ${}^3\text{H}^1\text{HO}$ am System Sorption 10/Wasser Ort 300. Säule: 2 cm $\emptyset$ . 12 cm Füllhöhe. Tropfgeschwindigkeit $v_t = 0,95$ ml/h	104
Abb. 3-16	Migrationskurve für U-233 im System Erzkalke-Wasser Strecke 670 (U KZ 16a). $d = 5,0$ mm. Durchbruchzeit $t_D = 1730$ Std.	109
Abb. 3-17	Migrationskurve für U-233 im System Rotpläner-Söhldewasser (U KZ 20). $d = 5,0$ mm. Durchbruchzeit $t_D = 2611$ Std.	110
Abb. 3-18	Migrationskurve für U-233 im System Lamarcki Pläner-Söhldewasser (U KZ 23). $d = 5,0$ mm. Durchbruchzeit $t_D = 1991$ Std.	111
Abb. 3-19	Migrationskurve für U-233 im System Rhotomagensis Pläner-Söhldewasser (U KZ 24). $d = 5,0$ mm. Durchbruchzeit $t_D = 1564$ Std.	112
Abb. 3-20	Migrationskurve für U-233 im System Sorption 1a-Söhldewasser (U KZ 27). $d = 6$ mm. Durchbruchzeit $t_D = 2339$ Std.	113
Abb. 3-21	Migrationskurve für U-233 im System Sorption 8a-Wasser Ort 300 (U KZ 38). $d = 5,1$ mm. Durchbruchzeit $t_D = 1646$ Std.	114

	Seite
Abb. 3-22 Migrationskurve für Ra-226 im System Sorption 1a-Söhldewasser (Ra KZ 29). d = 6,4 mm. Durchbruchzeit $t_D$ = 704 Std.	115
Abb. 3-23 Migrationskurve für Ni-63 im System Rhotomagensis Pläner - Söhldewasser (Ni KZ 42). d = 5 mm. Durchbruchzeit $t_D$ = 447 Std.	116
Abb. 3-24 Migrationskurve für Ni-63 im System Sorption 2a-MW S 2 (Ni KZ 31). d = 6 mm. Durchbruchzeit $t_D$ = 1972 Std.	117
Abb. 3-25 Migrationskurve für Ni-63 im System Sorption 1a-Söhldewasser (Ni KZ 28). d = 6,2 mm. Durchbruchzeit $t_D$ = 2036 Std.	118
Abb. 3-26 Migrationskurve für $\text{Na}_2^{75}\text{SeO}_4$ im System Sorption 8a-Wasser Ort 300 (Se II KZ 34). d = 5,2 mm. Durchbruchzeit $t_D$ = 764 Std.	119
Abb. 3-27 Schema der Durchbruchskurve zur Ableitung der Diffusionskoeffizienten D	123
Abb. 4-1 Einordnung von U, Ra, Ac, Pb, Pa, Th, Ni, Mo und Se in das geochemische Beweglichkeitsfeld (Beweglichkeitsgrenzen nach [1]).	132

## 7. Abkürzungsverzeichnis

$\alpha$	Kapazitätsfaktor
$A_o$	spezifische Aktivität
$b_{max}$	Adsorptionskapazität [mol/g]
$c_{ad}$	Adsorptionsmenge pro g [mol/g]
$c_L$	Gleichgewichtskonzentration [mol/ml]
$c_A^s$	Aktivitäts- bzw. Massenkonzentration zu Beginn der Sorptionsmessung
$c_E^d$	Aktivitäts- bzw. Massenkonzentration am Ende der Desorptionsmessung
$c_E^s$	Aktivitäts- bzw. Massenkonzentration am Ende der Sorptionsmessung
$C_i$	statistische Nachweisgrenze
$C_{real}$	reale Nachweisgrenze (95 %) aus Eichgerade
$d$	Radionuklidweg in der Säule
$D$	Diffusionskoeffizient [ $cm^2/s$ ]
$D_a$	scheinbarer Diffusionskoeffizient (mit Sorptionseinfluß)
$D_p$	Diffusionskoeffizient der Porenlösung
$D_w$	Diffusionskoeffizient der wässrigen Lösung
$\epsilon$	Porosität
$\eta(E)$	Wirkungsgrad der Aktivitätsmessung
-	
$f$	Gesamtausbeute der LSC-Messung
$F$	Säulenquerschnitt; Gesteinsfläche bei Diffusionsversuchen
-	
$F$	Umrechnungsfaktor (LSC/ $\gamma$ -Messung)
$I$	Impulsrate
$I_{o,a}$	spez. Impulsraten zu Beginn der Lagerung
$I_{o,t}$	spez. Impulsraten nach Lagerzeit $t$
$k_1$	Langmuir-Konstante
$K$	Kalibrierfaktor [dpm/ipm · ml]
$K_d$	Verteilungskoeffizient [ml/g]
$l$	Säulen- bzw. Sandlänge; Gesteinsdicke

L	Löslichkeitsprodukt
$\lambda$	Zerfallskonstante [ $s^{-1}$ ]
m	Nachweisempfindlichkeit [ipm · ml/dpm]
$m_l$	Massen der Nuklide in Lösung bei Sorption
$m_l'$	Massen der Nuklide in Lösung bei Desorption
$m_s$	Massen der Nuklide am Feststoff bei Sorption
$m_s'$	Massen der Nuklide am Feststoff bei Desorption
M	Masse der Gesteinsprobe
$n_{eff}$	effektiver Porenraum (Porosität)
q	Verteilungskoeffizient
$r_D$	Verzögerungsfaktor
$R_D$	Desorptionskoeffizient [ml/g]
$R_S$	Sorptionskoeffizient [ml/g]
$\rho$	Trockenraumdichte
S	Aktivitätsänderung bei Lagerungsversuchen [%]
$t_{1/2}$	Halbwertszeit [s]
$t_D$	Durchbruchzeit [s]
$t_{50}$	Zeit zum 50 %igen Durchlauf
$t_{50}^{RN}$	Zeit zur 50 %igen Verschiebung des Radionuklids
$v_a$	mittlere Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers
$v_f$	Filtergeschwindigkeit
$v_p$	Nuklidgeschwindigkeit ohne Sorptionseinflüsse
$v_t$	Tropfgeschwindigkeit
$v_T$	mittlere Transportgeschwindigkeit des Radionuklids
V	Lösungsvolumen
$V_A$	Volumen der Stammlösung
$V_G$	Volumen der Grundwasserlösung
$V_{50}^{H_2O}$	Volumen bis 50 % Durchbruch von $^3H^1HO$ ( $\hat{=}$ $V_w$ )
$V_{50}^{RN}$	Volumen zur 50 %igen Elution bzw. Verschiebung
$V_s$	Sand-Feuchtvolumen ( $\hat{=}$ Säulenvolumen)
$V_w$	Porenvolumen
$w_Y$	Übergangswahrscheinlichkeit